现代物理基础丛书 70

原子分子光电离物理及实验

汪正民 著

科学出版社

现代物理基础丛书 70

原子分子光电离物理及实验

汪正民 著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书从基本概念出发论述通过激光光电离研究原子分子激发态结构及动力学的方法、原理与实验.系统讲述原子多光子电离光电子角分布的相关理论与实验,详细介绍探测全空间光电子角分布影像并由此确定原子微观动力学参数的方法及多通道跃迁过程的量子干涉.阐述原子的阈上电离、激发态自电离共振、量子拍及多能级跃迁交叉共振等现象.书中有关内容还包括高分辨激光光谱、原子超精细结构测量及单原子探测等,讨论共振增强多光子电离、零动能光电子谱及态选择光电离产物成像技术等现代分子光电离研究方法,介绍分子红外多光子离解过程中的光选择性同位素分离、分子间振动能量转移以及非统计离解行为等现象.考虑到本书内容所需要的基础知识,又系统而精炼地讲述量子力学的主要内容以及密度矩阵方法.

本书可供从事原子分子物理、光物理、光化学以及激光光谱研究的广大科技工作者阅读,也适合作为相关专业的大学教师、研究生与本科生的参考教材.

图书在版编目(CIP)数据

原子分子光电离物理及实验/汪正民著.—北京:科学出版社,2015
(现代物理基础丛书;70)
ISBN 978-7-03-045484-3

Ⅰ.①原… Ⅱ.①汪… Ⅲ.①光电离-实验 Ⅳ.①O461.1-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 200473 号

责任编辑:刘凤娟 / 责任校对:邹慧卿
责任印制:徐晓晨 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717
http://www.sciencep.com
北京教图印刷有限公司印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2015 年 10 月第 一 版 开本:720×1000 B5
2015 年 10 月第一次印刷 印张:23 3/4 插页:2
字数:460 000
定价:139.00 元
(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代物理基础丛书》编委会

前　　言

通过激光光电离研究原子分子激发态结构和动力学已成为现代原子分子物理学研究的重要手段.本书所涉及的内容涵盖了近40年在国际上发展起来的激光光电离研究的大部分专题,其中包含了作者多年来在原子分子光物理领域所做的主要研究工作.全书共分成八章.第1章绪论简要说明几个主要研究领域的基本概况及其发展历史.考虑到各章节所需要的基础知识,第2章系统而精炼地讲述量子力学的主要内容,以方便需要的读者.第3章讨论原子体系的相干激发与电离,包括两能级系统相干激发、密度矩阵方法、原子-光场相干相互作用、量子拍频现象、激发态自电离共振、阈上电离、单原子探测,以及原子超精细结构测量等相关内容.

第4、5两章是根据作者前一本书[①]中第1、2两章英文内容重新组织改写而成.详细讲述原子多光子电离光电子角分布的相关理论与实验,包括用光电子成像装置收集光电离过程中向全空间发射的光电子,重点讨论使用椭圆偏振光激发的光电子角分布影像并由此确定原子微观动力学参数的原理与方法,讲述在双色激光场中原子分子双通道光电离的量子干涉现象及测量技术,同时阐明通过量子干涉得到的非对称光电子角分布影像来确定原子奇偶宇称连续波相位差的方法.这两章不仅对专业人员开展相关的研究课题有着重要参考价值,而且结合前两章的相关内容更有助于刚踏入物理学研究大门的青年科学工作者、研究生和大学生深入理解量子物理中诸如波函数、电子云、物质波干涉这些基本而又重要的物理概念的真正含义.

第6章讲述原子的速度选择光激发光谱,也就是通过原子速度选择消除多普勒谱线展宽的高分辨激光光谱学方法.本章从谱线展宽的基本概念出发,讨论包括饱和吸收光谱,偏振光谱和双光子吸收光谱的原理及实验方法.同时还详细阐明多能级跃迁饱和吸收交叉共振量子现象的起因,并以正反交叉共振峰的实验结果直观地加以说明.

如在第4章所讨论的,通过对电离光电子角分布的研究可以获得原子结构和光电离微观动力学参数等多方面信息.同样,对分子光电离或离解后的产物(如电子或离子)的探测可以深入了解分子的电子结构、振动转动态结构及光电离和离解动力学等.在第7章介绍关于分子的多光子激发、电离与离解过程的研究方法.这是本书主要内容之一,为方便各专题的讨论,本章首先讲述分子电子态的分类和标记,分子的能级结构、光谱以及弗兰克-康登原理等必要的基础知识,进而介绍分子的光选择共振激发与电离,包括共振增强多光子电离,零动能光电子谱,以及态选择光电离产物

---

① 汪正民.光场中的原子分子及激光技术.北京:科学出版社,2012.

成像等现代分子光电离技术. 最后以相当的篇幅介绍分子红外多光子过程的研究，阐述红外多光子离解过程中的光选择性同位素分离、分子间振动能量转移，以及非统计离解行为等现象及相关的实验.

由于第 4～7 章涉及大量的光学与激光实验技术，所以我们在第 8 章专门讲述有关实验方法. 主要包括光电子角分布成像技术、紫外与可见光束相干匹配条件的定量描述与两光束相位差的测量，详细讨论光场的不同偏振态及其操控，以及法布里-珀罗标准具在光波长与光谱线宽测量、激光纵模选择中的原理等. 另外，为了不影响正文叙述的连贯性，几个表达式的推导以及补充说明作为附录置于书末，这不仅有助于读者理解相应章节的有关内容，而且具有独立的参考价值.

本书读者对象主要是从事原子分子物理、光物理、光化学和激光光谱研究的科研人员，以及相关专业的大学教师和研究生. 为了帮助读者，特别是刚步入这些领域的年轻学者或感兴趣的青年教师或大学生便于阅读和理解所论述的专题，各章节都包括了相关的基础预备知识，从基本概念出发逐步深入到具体的研究方法及实验细节. 为了保持叙述的严格性，必要时也从理论上适当地加以说明. 全书使用了较多的插图来说明有关物理概念与实验结果. 考虑到曲线图的精确性，对实验数据的拟合以及说明关系式的曲线都使用了 MATLAB 软件编程绘制. 某些章节对实验细节和技巧也作了详细描述.

最后要说明的是，在本书撰写过程中得到清华大学李家明院士的关心与支持；天津理工大学戴长建教授对自电离探测实验以及速度影像的 Abel 逆变换等进行了有益讨论，并提供了相关实验结果. 作者在此一并表示感谢.

汪正民

2015 年 4 月

于美国费城宾夕法尼亚大学

目　　录

第1章　绪　　论

原子分子受光辐照释放出电子的现象称为光电离. 光电离是一个物理过程，本质上与光照使金属表面逸出电子的光电效应相同. 光电离所释放的电子称为光电子，它携带着原子分子的内部信息，例如，一个光电子的动能 E_k 就是入射光子的能量 $h\nu$ 减去原子的电离能 E_i，即

$$E_k = h\nu - E_i$$

如果用已知波长的光激发原子并测得光电子的动能，也就得到原子的电离能. 如光子能量小于 E_i，光子被吸收但不能使原子或分子电离. 上式与描述光电效应的公式是相同的. 1916 年密立根（Millikan）利用光电效应直接测定普朗克常数[1]与 1925 年 Foote 和 Mohler 的铯原子光电离实验[2]是早期光电离研究的两个典型事例. 以后的很多年，光源的强度与谱线宽度等限制了这方面研究的发展. 随着激光的出现，20 世纪 60 年代开始利用高功率窄带激光光源的光电离研究迅速展开，其中最值得注意的是激光多光子电离技术. 通过多光子电离实验，可以获得原子分子能级结构，微观动力学参数，以及与光场相互作用等多方面信息. 通常使用在多光子过程的高功率激光不仅提高了探测信号的信噪比，而且可以实现量子态的选择性激发. 这些特点已经被广泛应用于激发态光谱，单原子探测，自电离态，以及复杂分子的振动能量再分配的研究等. 共振增强多光子电离（REMPI）和零动能（ZEKE）光电子探测技术已广泛应用于分子和离子的能级结构，特别是转动能级和里德伯（Rydberg）态的研究. 利用不同跃迁通道的光电离过程之间的量子干涉效应可以获得单通道光电离过程得不到的原子分子结构动力学信息，并可主动控制化学反应过程.

1.1　原子体系的相干激发

原子分子与激光场相互作用的两个最重要特点就是相干性和非线性，但并不是所有过程都具有这两个特性. 相干性是激光辐射的最重要的性质之一，包括空间相干性和时间相干性. 波的相干都是与相位相联系的. 对于空间相干性，我们考虑在 t_0 时刻波前上两个点的相位差 φ_0. 如在任意时刻 $t > t_0$，这两点的相位差保持不变，则称此波在这两点是相干的. 假如在光波波前上的任何两点在不同时刻都保持恒定的相位差，则称此波具有完全的（完美的）空间相干性，但实际上激光束的空间相干性只限定在一个有限的区域. 对于时间相干性，考虑在波前上的一个固定

点，如果在任意两个时刻 t 和 $t+\Delta t$ 之间，波在该点的相位差不变，则 Δt 为相干时间，与相干长度的关系是 $L_{\mathrm{coh}}=c\Delta t$，即波前在 Δt 时间内传播的距离.

相干激光束与粒子系综（如原子、分子）的作用过程中，可以将单个粒子看成静止的，因为即使是最快的粒子束，在激光束作用时间内的运动距离只有几微米. 在此过程中吸收了光子，激光辐射的相干性转移到粒子 . 在实验上正是利用这一相干转移来研究原子分子与光场的相干相互作用. 如果激发的原子分子在某时刻 t 所有的粒子波函数都具有相同的相位，称为相干激发. 但由于系综中的不同粒子波函数相位因子 $\exp(\mathrm{i}\omega t)$ 中的频率不同或弛豫过程的差异，相位关系可能会随时间变化引起“相位弥散”，使相干度降低.

脉宽为 Δt 的激光，其频带宽度是 $\Delta\omega\approx1/\Delta t$，如果粒子激发态能级间隔 $\Delta E<\hbar\Delta\omega$，则多个能级可同时被激发. 例如，粒子被同时激发到两个十分接近的能级时，两个能级波函数的相干，使得发射的荧光信号受到调制，调制频率也正好是两能级的差频，也就是说在指数衰减信号上叠加了一个拍频信号. 这种现象称为量子拍.

描写原子分子激发态相干和非相干性的一种优美的理论形式就是密度矩阵. 为简单起见，考虑一个孤立的两能级体系，假设系综中的每一个粒子的状态可以由下面的波函数所描述：

$$|\Psi\rangle=c_1\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1t/\hbar}|1\rangle+c_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2t/\hbar}|2\rangle$$

式中，c_1 和 c_2 是与时间有关的振幅；ϕ 是每个粒子两个态波函数之间的相对相位，不同粒子之间可能有差异；$|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 分别表示基态和激发态的本征态矢

$$|1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad |2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

这种情况的密度矩阵 ρ 表示为

$$\rho=|\Psi\rangle\langle\Psi|=\begin{pmatrix}c_1c_1^* & c_1c_2^*\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_1-E_2)t/\hbar}\\ c_2c_1^*\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}(E_1-E_2)t/\hbar} & c_2c_2^*\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\rho_{11} & \rho_{12}\\ \rho_{21} & \rho_{22}\end{pmatrix}$$

矩阵的两个对角元 ρ_{11}，ρ_{22} 分别表示粒子占据能态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的几率. 两个非对角元 ρ_{12}，ρ_{21} 描写体系的相干性. 如果系综中不同粒子的相位 ϕ 是随机分布的，两个非对角元 $\rho_{12}=\rho_{21}=0$，相干性消失. 这种情况属于非相干激发. 如粒子波函数之间保持确定的相位关系，则称该体系处于相干态. 此时两个非对角元 ρ_{12}，ρ_{21} 描写体系的相干度.

1.2　多光子电离光电子角分布

光电离过程产生的光电子流在空间不同方向的强度分布称为光电子角分布. 光电子角分布与原子分子结构、辐照光的频率、光场偏振状态等多种因素密切相关. 通

过对光电子角分布的研究可以获得原子分子结构和动力学参数等多方面信息.

第一个光电子角分布测量可以追溯到1924年. Bothe用X射线使$CHCl_3$和C_2H_5Br等分子电离来测量光电子角分布[3]. X射线光子的线动量如此之高，以至于与束缚电子的线动量相比不可忽略，动量转移使得光电子角分布产生畸变，但这一实验却开创了光电子角分布研究的先河. Chaffee在1931年报道的用线偏振紫外光对钾蒸气的光电离的光电子角分布实验中[4]，光子的线动量可忽略不计了. 测量结果显示，光电子角分布遵照光场偏振方向与光电子出射方向夹角θ的余弦平方($\cos^2\theta$)而变化. 光电子出射几率最大的方向是在电场矢量，即光矢量的偏振方向上.

在角分布的理论研究方面，早在1948年杨振宁就详细分析了核反应过程中出射粒子的角分布，得到了几个具有普遍意义的定理[5]. 事实上后来发展的光电子角分布理论研究的很多结果都包括在这一理论分析中. 对于多光子电离过程可以表述为，吸收N个光子的球对称原子体系的光电子角分布是$\cos\theta$偶次幂的多项式，其最高次幂不大于$2N$. 例如，对于N个光子的线偏振光多光子电离光电子角分布可以表示为

$$I(\theta)=\alpha_0(1+\alpha_2\cos^2\theta+\cdots+\alpha_{2N}\cos^{2N}\theta) \tag{1.2.1}$$

1964年，Zernik最先计算了以波长6943Å红宝石激光激发的2s亚稳态氢原子双光子电离光电子角分布，并由角分布得到了偶极跃迁矩阵元、角分布系数和总电离截面[6]. 随后，Cooper和Zare导出了线偏振光单光子电离光电子角分布的具体表达式[7]

$$I(\theta)=\frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi}[1+\beta \mathrm{P}_2(\cos\theta)] \tag{1.2.2a}$$

式中，σ_{tot}是总电离截面；θ是上面已提到的入射光的偏振方向与出射光电子的初始动量方向的夹角；$\mathrm{P}_2(\cos\theta)=(3\cos^2\theta-1)/2$是二阶勒让德多项式；$\beta$是表征角分布的一个非对称参数($-1\leqslant\beta\leqslant 2$)，该参数包含着决定角分布的全部动力学信息. 式(1.2.2a)可简单地表示为

$$I(\theta)=\alpha_0+\alpha_2\cos^2\theta \tag{1.2.2b}$$

这正是方程(1.2.1)中$N=1$的情况. 由此式可以看到，在线偏振光单光子电离的情况下，光电子角分布的最大值出现在$\theta=0°$的方向；而在$\theta=90°$的方向为最小值，与Chaffee的实验结果一致.

随着激光的出现，特别是高功率可调谐激光器的发展，到了20世纪70年代开始了大量的多光子电离的光电子角分布理论和实验研究，以揭示光离化动力学过程中原子跃迁的一些细节问题以及分子内的动力学过程. Lambropoulos等最先系统地研究了多光子过程和多光子电离光电子角分布理论[8]，以及线偏振和圆偏振光作用下的碱金属原子多光子电离过程与激光功率密度的影响[9]. 多光子电离光电子角分布的实验研究最先由Edelstein等完成[10]，他们用脉冲氮分子激光器的

紫外输出($\lambda=3371\text{Å}$),经方解石偏振棱镜产生的线偏振光激发钛(Ti)原子,产生双光子共振电离.第一个光子将钛原子从基态共振激发到中间态 χ^3G_5 能级,第二个光子将其从 χ^3G_5 能级激发到电离态.实验结果说明了通过双光子共振电离测量光电子角分布技术的可行性,但是由于钛原子结构的复杂性,对角分布的规律难以作出明确解释.他们又将测量对象转向钠原子[11].首先以可调谐染料激光器输出的线偏振光将钠原子从基态 $3s^2S_{1/2}$ 激发到中间态 $3p^2P_{1/2}$ 或 $3p^2P_{3/2}$,经 5ns 延迟后再由 3371Å 氮分子激光从中间态进一步激发到电离态,获得了理论预期的角分布.这是第一次成功的原子共振双光子电离光电子角分布测量.

自此以后,人们开始了大量的光电离动力学过程的研究.例如,通过光电子角分布研究连续态波函数相位差,自电离态的特性,中间能态的相干弛豫,光电子自旋极化,动态斯塔克效应(a. c. Stack effect)对光电子角分布的影响,量子干涉效应,甚至包括激发态原子的再复合机制等.当时在原子物理学研究的这一领域,其中一个趋势是朝着所谓光电离过程中的"完整测量"而努力.也就是通过光电子角分布实验,不仅要获得中间能态的信息,如电离截面等,而且要得到原子各电离通道的连续态波函数相位差及相对电离截面这些动力学参数.例如,对于线偏振光双光子电离过程的光电子角分布,可令式(1.2.1)中的 $N=2$,得到

$$\begin{aligned} I(\theta) &= \alpha_0(1+\alpha_2\cos^2\theta+\alpha_4\cos^4\theta) \\ &= a_0(1+a_2\cos 2\theta+a_4\cos 4\theta) \end{aligned} \tag{1.2.3}$$

式中,系数 α_2,α_4 或 a_2,a_4 是表征光电子角分布的非对称参数,是原子微观参数的函数;α_0 或 a_0 只影响光电子流的总体强度,不影响角分布的形状.因此,一旦获得光电子角分布,就可以由光电子角分布数据与方程(1.2.3)的拟合获得系数 α_2 和 α_4,由此也就可以得到原子参数.以铷原子为例,双光子电离的跃迁过程为

$$5s^2S_{1/2} \longrightarrow np^2P_{1/2,3/2}(\text{中间虚能级}) \begin{cases} \nearrow \varepsilon s^2S_{1/2} \\ \searrow \varepsilon d^2D_{3/2,5/2} \end{cases}$$

三个原子参数就是两个不同角动量态 $l=0$ 和 $l=2$ 分波的相对相位 $\xi_s-\xi_d$、相对电离截面 σ_s/σ_d,以及 $l=2$ 分波对应的连续态精细结构分量的相对电离截面 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 等.问题是,在式(1.2.3)中只有两个拟合系数 α_2 和 α_4,因此必须要借助于理论结果或其他方法获得其中一个参数才可以确定另外两个.还有,对于相位差,所得到的是余弦值,但在 $0\sim2\pi$ 区间内一个余弦值同时与两个角度相对应,相位差还是不能唯一确定.因此,使用线偏振光的这种传统的测量方法不能完整地确定这些微观参数.

上面已经说明,光电子角分布也与光场的偏振态密切相关.作者与 Elliott 首次使用椭圆偏振光的双光子电离光电子角分布完全确定了这三个原子参数[12].为

了简单起见,我们考虑在垂直于激光束传播的平面上任意偏振光双光子电离的角分布关系式

$$I(\theta)=a_0(1+a_2\cos 2\theta+a_4\cos 4\theta+b_2\sin 2\theta) \tag{1.2.4}$$

以此说明使用椭圆偏振光的优越性. 式(1.2.4)类似于式(1.2.3),但多了一项 $b_2\sin 2\theta$. 系数 a_2,a_4 和 b_2 不仅包含待确定的三个原子参数,而且还包含光场偏振分量. 因此,不同的偏振光将产生不同的角分布. 对线偏振光,$b_2=0$,式(1.2.4)就化为式(1.2.3)的形式;对圆偏振光,a_2,a_4,b_2 三个系数都变成 0,$I(\theta)$为常数,不随 θ 而变化,角分布是各向同性的;对椭圆偏振光,三个原子参数可以由三个拟合系数唯一确定. 同时在实验中使用了光电子成像装置获得 4π 立体角空间光电子角分布影像(也就是连续态电子云投影)来确定原子参数,这比在极化平面内角分布测量可获得更完整的信息.

1.3　多通道激发与光学跃迁量子干涉测量

经典光学中著名的杨氏双缝实验是两束光波的干涉实验. 当光通过两个狭缝时形成两个柱面光波,因两光波的干涉在观察屏幕上出现明暗相间的条纹,条纹的明暗取决于在屏幕上每一个点两波的相位是同相还是反相,即相长或相消干涉.

在原子或分子的双通道跃迁过程中,也会出现干涉效应. 具体地说就是使用两个不同频率的激光,通过不同通道将原子或分子从同一个初态激发到同一个末态的多通道跃迁过程. 通过改变光场的相位和振幅可以控制电离或离解产物(如光电子或离子等)的分布. 这种双通道跃迁过程的干涉效应属于量子干涉的范畴,也就是物质波的干涉. 与双缝干涉十分相似,双通道跃迁的每一个独立通道的跃迁几率为

$$P_n=|\langle\psi_\mathrm{f}|\hat{A}_n|\psi_\mathrm{i}\rangle|^2 \tag{1.3.1}$$

式中,ψ_i 和 ψ_f 分别是通道 n 的初态和末态波函数;$\hat{A}_n$ 是该通道的跃迁算符. 当有两个通道同时存在时,总的跃迁几率为

$$P=P_1+P_2+P_{12}\cos(\Delta\delta) \tag{1.3.2}$$

式中,P_1 和 P_2 分别是通道 1 和 2 的跃迁几率;$P_{12}\cos(\Delta\delta)$是两个通道的干涉项,其中 $\Delta\delta=\phi+\xi$ 为跃迁振幅间的相位差,它包含了两个光场的相对相位 ϕ 和两路激发的波函数的相对相位 ξ,因此改变光场的相位就可以控制产物的分布.

1990 年,陈策、印义言等[13]首次观察到光学跃迁过程中的干涉效应. 实验使用基频 554nm 和三倍频 185nm 的双色激光同时辐照 Hg 原子,经两个通道激发到电离态. 一个通道是基频波三光子共振激发 Hg 原子到中间态 $6p^1P$,再以双光子激发电离. 另一通道是三倍频波的单光子激发与基波的双光子过程. 因 $6s^1S_0\rightarrow 6p^1P_1$ 跃迁过程中两个通道间的量子干涉,观测到跃迁几率随光场相位的变化而作

正弦变化，实验得到的结果反映在光电子信号的强度变化上. 不久，朱朗池等[14]又首次实现了利用分子光激发过程的通道量子干涉效应来控制光产物几率分布. 实验使用的是波长 354.98nm 的紫外基频(ω_1)波与三倍频($\omega_3=3\omega_1$)118.33nm 真空紫外光同时激发 HI 分子使其离解. 通过改变光场相位来控制光离子产物HI^+和I^+的相对产率. 实验结果显示，两种离子的强度信号随着光场相位的变化而变化. 二者之间的调制相位相差约 150°，接近反向，即一种离子产率最大时另一种离子产率接近最小值. 这两个实验都说明了 3 个光子和 1 个光子的双通道激发过程中的量子干涉效应，两光束频率满足 $3\omega_1=\omega_3$ 的条件，一般情况表示为 $m\omega_n=n\omega_m$. 这两个例子中的产物几率变化的相位关系，按照式(1.3.2)，其相位差是

$$\Delta\delta=\phi_3-3\phi_1+\xi_{13} \tag{1.3.3}$$

式中，ϕ_3 和 ϕ_1 是两光场相位恒量；ξ_{13}称为"原子相位"(对原子过程)或"分子相位"(对分子过程). 由此可知改变激光相位 $\phi_3-3\phi_1$ 就可以控制光产物几率.

上述两个例子说明了原子分子双通道激发过程中两个通道之间的量子干涉使电离产物随光场相位的变化现象. 在分子动力学的研究领域还观察到其他一些类似的量子干涉现象. 例如，沙国河等[15]首次在实验上探测到分子碰撞传能中的量子干涉效应. 他们使用激光双共振电离光谱技术研究了 CO 分子单重/三重混合激发态碰撞传能过程. 实验使用一束泵浦光产生双光子共振跃迁，将 CO 分子从基态激发到 $A^1\Pi$ 态($A^1\Pi\leftarrow X^1\Sigma^+$)某一个选定的振动-转动(振-转)能级(作为初态). CO 分子与碰撞伴气体(如 He、Ar 等)原子碰撞，通过传能过程产生不同的激发态分子. 另一束探测光扫描波长，将初态以及因碰撞传能产生的分子态(如 $e^3\Sigma^-$)共振激发到较高的 $B^1\Sigma$ 态，再由泵浦光使分子电离. 通过测量离子信号随光波长而变化的谱图，可以计算碰撞传能截面，并由此确定了碰撞传能过程的量子干涉效应.

上面关于 Hg 原子的实验是通过改变光场相位探测光电子产率的变化演示了双通道量子干涉效应. 利用双通道跃迁的量子干涉可以控制光电子角分布，并可获得其他方法难以得到的原子参数信息. 作者与 Elliott 使用相互垂直偏振的紫外和可见双色激光场使铷原子电离，得到了因量子干涉产生的非对称光电子角分布影像[16]，并由此影像确定了相反宇称原子相位差 $\xi_p-\xi_d$. 两个电离通道分别是：由基频光 ω_1($\lambda=560$nm)激发的双光子跃迁通道 $5s^2S_{1/2}\rightarrow n^2P\rightarrow\varepsilon d^2D_{3/2,5/2}$，$\varepsilon s^2S_{1/2}$，倍频光 ω_2($\lambda=280$nm)激发的单光子跃迁通道 $5s^2S_{1/2}\rightarrow\varepsilon p^2P_{1/2,3/2}$. 实验所得到的重要结果是，测量了不同角动量光电子波的干涉，证明了铷原子奇偶宇称连续态εp^2P和εd^2D光电子波的相位差符合相位关系式

$$\Delta\delta_{pd}=(\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega})+(\xi_p-\xi_d) \tag{1.3.4}$$

两光场相位差 $\Delta\phi=\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$ 可以在实验过程中测量. 所得到的原子相位差 $\xi_p-\xi_d$ 与根据量子亏损和库仑波函数计算值精确相符. 我们将在第 5 章详细讨论这项研究的原理、实验方法和技术细节.

1.4　分子的多光子电离与离解

如上所述，电离光电子携带着电离前的原子能态信息. 通过对光电子角分布的研究可以获得原子结构和光电离微观动力学参数等多方面信息. 同样，对分子光电离或离解后的产物（如电子或离子）的研究可以深入了解分子的电子结构、振动转动态结构及光电离和离解动力学过程等. 其中共振增强多光子电离是研究分子结构特别是中间态而广泛使用的光电离技术. 该过程的一般表述为，吸收 m 个光子共振激发到中间电子态，再继续吸收 n 个光子的共振电离过程. 共振增强多光子电离的一个显著优点就是可以选择性地将分子从基态某一转动能级激发到电子激发态特定的转动能级. 这就能选择性地电离浓度很低的目标分子而不使其他分子电离. 多光子共振电离效率比非共振电离提高几个数量级，这就使得这一技术成为分子或自由基超灵敏探测的有力工具，而且是研究分子态选择化学、光离解动力学、光物理及光化学的重要手段. 除此之外，在一些应用学科和工业技术、环境检测方面也有着广泛的应用价值.

共振增强多光子电离技术与飞行质谱技术，特别是反射式飞行质谱仪相结合，可以大大提高质谱分辨率. 质谱分辨率是指相邻两个质谱峰分开的能力. 分辨率定义为 $R=m/\Delta m$. 通常以 50%峰高处的峰宽作为 Δm，R 可以达到 20000 以上，如此高的质量分辨率不仅可以清晰地分辨分子的转动谱，还可以对多种同位素分子混合物的产物质谱峰进行准确指认，清楚地分辨出不同同位素组分的分布.

共振增强多光子电离早已成为研究分子光谱和结构的光电离技术，并获得了大量的分子中间态的光谱学信息，但对于电离过程自身或离子态的研究需要借助光电子能谱（PES）的测量. 常规光电子能谱的分辨率很低，一般只能分辨到离子振动态结构. 20 世纪 80 年代出现了一种称为零动能光电子谱的探测技术. 其电离过程是，首先使中性分子激发（单光子或多光子共振或非共振跃迁）到主量子数 n 很高的长寿命里德伯态（$n>100$），再由一脉冲电场使其电离，电场引起的斯塔克位移使分子电离阈值下降. 所释放的光电子动能等于零，所探测的是能态接近电离阈值的光电子. 1984 年，Müller-Dethlefs 等[17]使用延迟脉冲场技术使零动能光谱技术的分辨率比传统的方法提高上千倍，成功地观察到离子的完全分辨转动态结构. 通过 ZEKE 电子谱的测量还可以精确而快捷地得到分子的电离势. 除此之外，ZEKE 光电子谱技术还可以探测用其他方法观察不到的远离弗兰克-康登区域（Franck-Condon region）的跃迁. 这是因为某些分子由低能级向高能级的直接跃迁过程的弗兰克-康登因子 $q_{v'v''}$ 很小，是通过与其他能量相等的能态通道耦合使这些能态布居. 零动能光电子谱已在离子态、自由基、团簇以及反应过渡态等研究中得

到广泛的应用.

1987 年,在分子反应动力学的研究领域出现了一项崭新的实验技术. Chandler 和 Houston 使用离子成像的实验方法研究了碘甲烷(CH_3I)的光离解动力学[18]. 离子成像是在分子水平上研究单分子或双分子气相反应的一种实验方法,是以共振增强多光子电离与二维飞行质谱相结合,由位置敏感探测器探测电离产物以获得产物选定离子态的速度和角分布的相关信息,并由此来研究气相反应动力学过程. 离子成像是一种综合探测技术,它可以同时测量产物的转动、振动、电子以及平动能量,并可确定产物分支比,推断未被测量产物的内能分布,分析影像数据还可确定产物的取向,如相对于激光场的偏振矢量或外电场的方向等. 最初的实验证明了这一技术在研究分子反应机制的潜在能力,但离子加速电场使用的栅网电极的影响,使影像畸变,分辨率不高,给定量分析带来一定困难. 十年之后,Eppink和 Parker 提出了一种离子透镜聚焦方法[19],大大地改善了产物成像质量. 这一改进使得具有相同初速度矢量的离子被投射到探测器上同一点. 而具有相同速率(动能)、不同方向的离子将落在探测器表面同一半径的圆环上. 因此这一成像技术被命名为"velocity map imaging"(速度映射成像). 这一突破性的进展大大提高了影像的速度分辨率,广泛应用在气相分子光解动力学的许多研究中.

光电子-光离子符合技术(PEPICO)[20-22]是离子质谱和光电子谱技术相结合,通过同时检测同一光电离事件产生的光电子及光离子的方法来研究量子态分辨的离解动力学. 这种方法有利于研究分子的电离-离解过程,可以得到产物离子的内能分布,产物通道的分支比,电离衰变速率等离解动力学信息. 而将零动能光电子探测技术与 PEPICO 的结合,即阈值光电子-光离子符合技术(TPEPICO)[21,22]是使用连续光源,通过改变光子能量来探测离子的内能分布,大大降低了误符合事件的概率,提高了光电子的收集效率及能量分辨率,特别适用于从不同离子中检测特定的离子信号. 而引入速度聚焦的阈值光电子-光离子符合成像技术[23,24],可以直接获得离子的平动能和角分布,精确获得分子的电离势和离解限,更进一步提高了光电子的收集效率和能量分辨率,已发展成为研究分子态选择离解动力学的有效方法之一.

关于多原子分子红外多光子离解的研究可追溯到 1971 年,Isenor 和 Richaedson 在实验中观察到某些分子在脉冲 CO_2 激光场中的发光(荧光或磷光)现象,提出了多原子分子在强红外激光场中可以吸收足够的红外光子而离解的可能性[25]. 离解过程是同时吸收多个红外光子的过程. 对于大多数分子,离解过程大约需要吸收 50 个光子,因此称为红外多光子离解. 由于分子振动能级的非谐性,其间距随能级的升高而减小,但由于每一个振动能级都有着一系列转动能级,这些密集的转动能级在一定程度上可以补偿纯振动能级偏离共振的不利条件. 分子的这些振-转能级可与辐射频率共振或近共振. 这一现象称为振动非谐性的"转动补偿"效应.

振-转能级密度很高，因此这种高密度的振-转能级在高振动态的区域就会形成所谓的“准连续态”. 一旦分子被激发到准连续区，振动简正模就会因分子势能的非谐性强烈混合，能量在各模间快速转移. 这样，分子很容易通过准连续态的激发而离解.

1974年，Ambartzumian 和 Letokhov 等发现了使用 CO_2 红外激光辐照多原子分子的同位素选择光离解效应[26]. 也就是说，将辐射光的能量沉积在某些特定的振动模，沿着与热解过程不同的反应通道离解分子. 例如，对六氟化硫(SF_6)分子的多光子离解产物分析指出，分子离解成 SF_4 和 F_2，而不是按照最低能量通道离解成 SF_5 和 F. 红外多光子离解过程中的同位素选择效应的一个重要应用是光离解激光同位素分离.

在强红外激光场中分子的多光子离解过程的研究对处理高强度辐射与分子振-转能级之间的相互作用、高振动激发态分子的化学动力学以及分子内的 V-V(振动-振动)弛豫过程都具有重要意义. 能量转移是化学反应动力学的一个重要分支，通过多频强红外场激发多原子分子研究 V-V 能量转移过程具有重要学术意义. 例如，用 TEA CO_2(横向激励大气压二氧化碳)激光 9P(20)附近的四支线组成的多频强红外场“超激发”氟利昂 113 分子($CF_2Cl \cdot CFCl_2$)及其同分异构体 $CF_3 \cdot CCl_3$，观察到两种分子间的明显的 V-V 能量转移现象[27]. 当用激光辐照纯 $CF_3 \cdot CCl_3$ 气体时，该分子几乎不离解，而辐照两种分子混合气体时，$CF_3 \cdot CCl_3$ 的离解速率反而大于 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$. 两种分子有波数比较接近的几个吸收带，有利于分子间的碰撞能量传递. 处于高振动激发态的两种分子之间的“虹吸”作用增强了 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子的离解速率. 另外，红外多光子吸收是非线性过程，这方面的研究可以揭示线性吸收过程观察不到的一些现象，例如，红外多光子吸收峰的分裂、分子势的非谐性引起的吸收峰的红移等. 对氘代氟里昂 123(CF_3CDCl_2)分子的红外多光子光热吸收测量，发现在线性吸收谱中 $944cm^{-1}$ 处的吸收峰在多光子吸收谱中分裂为 $947cm^{-1}$ 和 $927cm^{-1}$ 两个吸收峰. 同时还发现在线性吸收谱中 $986cm^{-1}$ 处的吸收峰在多光子吸收谱中出现约 $6cm^{-1}$ 的红移[28].

参考文献

[1] Milikan R A. Phys. Rev. ,1916,7:355

[2] Foote P D,Mohler F L. Phys. Rev. ,1925,26:195

[3] Bothe W. Z. Phys. ,1924,26:59

[4] Chaffee M A. Phys. Rev. ,1931,37:1233

[5] Yang C N(杨振宁). Phys. Rev. ,1948,74:764

[6] Zernik W. Phys. Rev. ,1964,135:A51

[7] Cooper J,Zare R N. J. Chem. Phys. ,1968,48:942

[8] Lambropoulos P. Phys. Rev. Lett. ,1972,28:585;J. Phys. ,1973,B6:L319
[9] Lambropoulos P,Teague M R. J. Phys. 1976,B9:587;Dixit S N,Lambropoulos P. Phys. Rev. Lett. ,1981,46:1278
[10] Edelstein S,Lambropoulos P,et al. Phys. Rev. A,1974,9:2459
[11] Duncanson J A,Strand M P,et al. Phys. Rev. Lett. ,1976,37:987
[12] Wang Z M (汪正民),Elliott D S. Phys. Rev. Lett. ,2000,84:3795;Phys. Rev. A,2000,62:053404
[13] Chen C(陈策),Yin Y Y(印义言),et al. Phys. Rev Lett. ,1990,64:507
[14] Zhu L C(朱朗池),Kleiman V,et al. Science ,1995,270:80
[15] Sha G H(沙国河),He J B (何晋宝),Jiang B (姜波),et al. J. Chem. Phys. ,1995,102(7):2772 ;沙国河,张存浩. 物理化学学报, 2004, 20(专刊):1010-1016
[16] Wang Z M (汪正民),Elliott D S. Phys. Rev. Lett. ,2001,87:173001
[17] Müller-Dethlefs K,Sander M,Schlag E W. Chem. Phys. Lett. ,1984,112:291
[18] Chandler D V,Houston P L. J. Chem. Phys. ,1987,87:1445
[19] Eppink A T J P,Parker D H. Rev. Sci. Instrum. ,1997,68:3477
[20] Eland J H D. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. ,1972,8:143
[21] Baer T,Booze J,Weitzel K M. //Ng C Y(伍灼耀). Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters. Singapore:World Scientific,1991:259-296
[22] Sztåray B,Baer T. Rev. Sci. Instrum. ,2003,74(8):3763
[23] Bodi A,Johnson M,et al. Rev. Sci. Instrum. ,2009,80:034101
[24] Tang X F(唐小峰),Zhou X G (周晓国),Niu M L(牛铭理),et al. Rev. Sci. Instrum. ,2009,80:113101;周晓国,唐小峰,刘世林,等. 中国科学:化学, 2013, 43(12):1700
[25] Isenor N R,Richardson M C. Appl. Phys. Lett. ,1971,18:224
[26] Ambartzumian R V,Letokhov V S,et al. Soviet Phys. JETP Lett. ,1974,20:273;Letokhov V S. Nature,1979,22:605
[27] 杨立书,汪正民,吴传秀,等. 物理学报,1987,36(2):259
[28] 汪正民,杨立书,刘宗才,等. 物理学报,1988,37(4):670

第 2 章　量子力学基本原理

2.1　量子论的起源

牛顿力学、麦克斯韦的电磁理论以及热力学与古典统计物理是经典物理的三大支柱. 在物理学的发展历史上曾成功地解释了许多物理现象. 随着物理学的继续深入发展，到了 19 世纪末，许多实验现象无法用经典理论解释，迫使人们提出新的假设、寻找新的理论，而量子理论就是基于解释三个反常现象（黑体辐射、光电效应和原子的线状光谱）建立和发展起来的。

2.1.1　黑体辐射与普朗克量子化假设

经典物理首先遇到的困难是解释黑体辐射问题. 所有物体都能吸收和发出热辐射. 如果有一个物体对所有波长的电磁辐射都完全吸收，而且是完美的辐射发射体，该物体就称为“绝对黑体”，或简称“黑体”. 在自然界实际上是找不到这种物体的，但带有一个小窗口的黑色内壁闭合空腔可以近似地看成一个绝对黑体. 因为进入小窗口的辐射，在腔内通过多次反射吸收后，从窗口射出来的辐射已微乎其微. 黑体辐射问题是研究在黑体处于热平衡状态时，其辐射能量密度随频率（或波长）而变化的关系. 对黑体辐射问题的研究开始于 19 世纪，人们试图寻找黑体辐射细节的理论解释都未成功. 到了 1893 年，德国物理学家维恩（Wien）根据热力学的原理分析实验数据，得出一个辐射能量密度 $\rho_T(\nu)$ 对频率分布的经验公式

$$\rho_T(\nu)\mathrm{d}\nu = c_1\nu^3 \mathrm{e}^{-c_2\frac{\nu}{T}}\mathrm{d}\nu \tag{2.1.1}$$

式中，c_1，c_2 是两个常数；T 是热力学温度. 这个关系式在高频率范围内与实验符合得很好，但在低频率范围与实验不太一致（图 2.1.1）. 1899 年，英国物理学家瑞利（Rayleign）和金斯（Jeans）根据经典电磁理论和统计物理学的方法从理论上导出一个公式

$$\rho_T(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT\mathrm{d}\nu \tag{2.1.2}$$

依据这个公式，在低频率区与实验结果相符，但在频率增大时（图 2.1.1），辐射的能量趋于无穷大. 由于高频辐射处在紫外光波段，所以这个与实验不符的现象在历史上被称为“紫外灾难”. 经典理论碰到了严重困难.

到了 1900 年，德国物理学家普朗克（Planck）提出一个大胆设想，假设绝对黑体是由一些微观谐振子组成的，与振子的振动频率相联系的电磁辐射和吸收过程并不是连续的，而是由分立的小单元“量子”（quanta）组成. 频率为 ν 的单个量子具

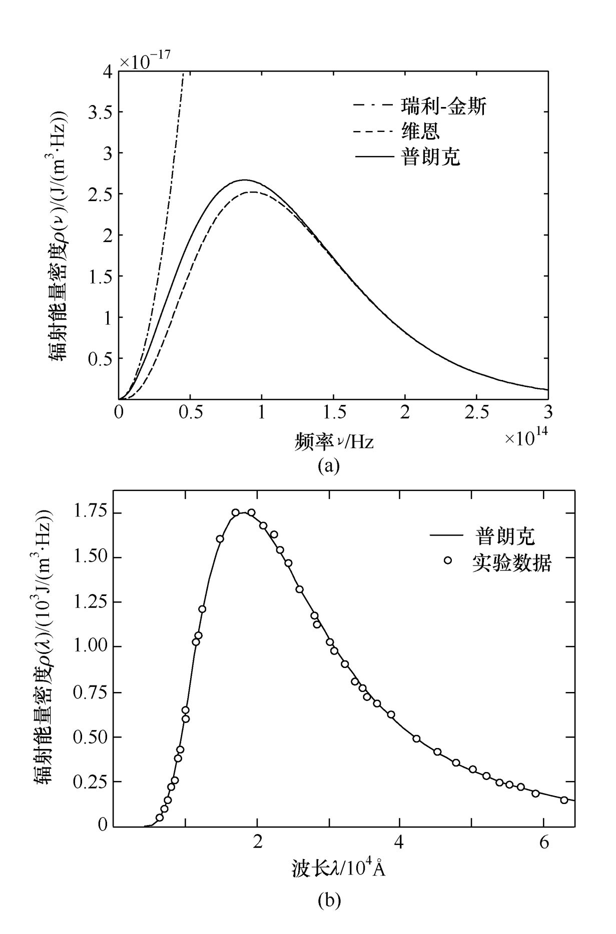


图 2.1.1　黑体辐射能量密度随频率的变化关系(a)(温度 $T=1500\text{K}$)，以及根据普朗克公式绘制的曲线与 Coblentz1916 年的实验数据相比较(b)[1](温度 $T=1595\text{K}$)

有能量

$$\varepsilon=h\nu \tag{2.1.3}$$

式中，h 称为普朗克常数，其值为 $h=6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$. 根据这一假设，在维恩公式和瑞利-金斯公式的基础上，普朗克得到了一个与实验结果极为相符的黑体辐射公式

$$\rho_T(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\mathrm{d}\nu \tag{2.1.4}$$

式中，$\rho_T(\nu)$代表在热力学温度 T 时在频率ν 处单位频率间隔的辐射能量密度；c 是光速；k 是玻尔兹曼常数. 根据此式，在低频率区与瑞利-金斯公式一致，在频率逐渐增大时，又与维恩公式一致. 对所有频率都与实验符合得很好. 在频率 ν 足够高的区域，普朗克公式(2.1.4)中的 $\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}}\gg1$，略去 1 就与维恩公式(2.1.1)的形式相

同. 如果令维恩公式中的两个经验参数 $c_1=8\pi h/c^3$，以及 $c_2=h/k$，两个公式就完全相同. 图 2.1.1(a)是根据式(2.1.1)、式(2.1.2)和式(2.1.4)在温度 $T=1500\mathrm{K}$ 绘出的曲线. 图 2.1.1(b)是将普朗克公式(2.1.4)中的频率转换成波长绘制的曲线与实验数据比较，可以看出曲线与数据精确相符. 根据实验数据和曲线的拟合计算出的普朗克常数为 $6.57\times10^{-34}\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}$. 所得结果与现代数据相比，相差甚微，也说明了普朗克公式的正确性.

至此，黑体辐射的理论与实验完美地符合了. 5 年以后，爱因斯坦推广了普朗克的量子化假设，对光电效应又作出了圆满解释，这才使人们进一步看到了普朗克量子假说所闪烁的光芒. 普朗克的贡献是量子物理发展史上的一个里程碑. 历史上普遍认为，1900 年普朗克提出的这一新思想标志着量子理论的诞生.

2.1.2　光电效应的光量子解释

当一束光照射到一块金属板时，会释放出电子，这种现象称为光电效应. 所逸出的电子称为光电子. 这一现象早在 19 世纪 80 年代就已经被发现了. 按照经典理论可以解释为：光波中的电场对金属表面内的电子施加的力，造成一些电子从表面逸出. 当光强增加，即光波电场的振幅增加时，电子就会加速而使逸出的光电子的动能增加. 但令人困惑的是，实验发现光电子的动能与光的强度完全无关. 不论入射光的强度多大，只有当光的频率超过某一个临界值后才会有电子射出，并且光电子的动能随光的频率线性增加，而光的强度仅决定射出的电子的数量. 这是用经典理论无法解释的. 直到 1905 年，爱因斯坦根据普朗克的量子化假设，对光电效应作出了光量子的解释：辐射能量本身也是量子化的. 辐射场是由一份一份能量为 $h\nu$(这正是黑体吸收或辐射的能量单位)的光量子(后来称为光子)组成的. 同时还假定，一个入射的光子会将其全部能量传递给一个电子，克服金属内离子的吸引而脱离金属表面，多余的能量转变成光电子的动能. 这一过程用数学式表示为

$$h\nu=\frac{1}{2}mv^2+W \tag{2.1.5}$$

式中，W 称为功函数(或逸出功)，是使一个电子移出金属表面最少需要做的功. 由此关系式可清楚看到，光电子的动能随光的频率线性增加，而且光的频率 ν 必须要达到 $\nu_0=W/h$ 临界值以后才会有电子逸出金属表面. ν_0 称为光电效应的红限，也称截止频率. 这就圆满地解释了光电效应. 图 2.1.2 是根据密立根 1916 年发表的金属钠的光电效应实验数据[2]绘制的. 原图中的纵坐标是使光电子减速的偏压(为测量光电子产生的光电流的变化)，这里换算成光电子动能. 在截止频率 ν_0 为 $4.39\times10^{14}\,\mathrm{Hz}$时，光电子动能为零，即实验中测得的光电流为零. 图中六个实验数据点对应于六个波长(Å)：5461，4339.4，4046.8，3650.2，3125.5 和 2534.7. 光源是石英汞灯. 密立根设计这一实验的目的是直接测量普朗克常数(直线的斜率).

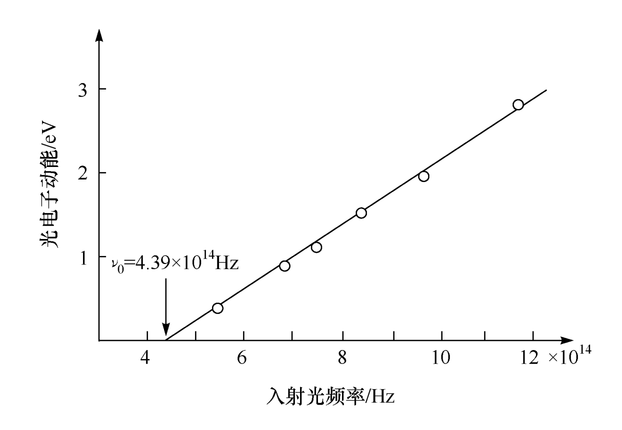


图 2.1.2　金属钠的光电效应实验数据

光电子动能随辐照光的频率线性变化，截止频率为 $\nu_0=4.39\times10^{14}$ Hz，

数据取自密立根的论文[2]，直线的斜率为普朗克常数

2.1.3　原子的稳定性与线状光谱

经典理论与实验结果之间的另一个重大矛盾是关于原子结构和光谱线解释问题. 根据卢瑟福(Rutherford)的 α 粒子散射实验模型，原子中心是一个小而重的带正电的原子核，电子在核外绕核旋转. 绕核运动的电子必然做曲线(圆周或椭圆曲线)运动，做曲线运动的物体都具有加速度. 按照电磁学的经典理论，任何做加速运动的带电粒子将辐射电磁波，随着电子不断辐射电磁波而损失能量，电子最终将落到原子核上，但实际上无外界干扰的原子是一个十分稳定的系统. 另外，根据经典电动力学，电子辐射电磁波的频率应等于其绕核运动的频率，但由于其能量的逐渐减少而逐渐接近原子核，绕核运动的频率也将连续地增加(角动量守恒)，所以原子发射的光谱应当是连续的. 然而实验观测得到的结果却是不连续的线状光谱，如图 2.1.3 所示. 这又是经典物理学无法解释的现象.

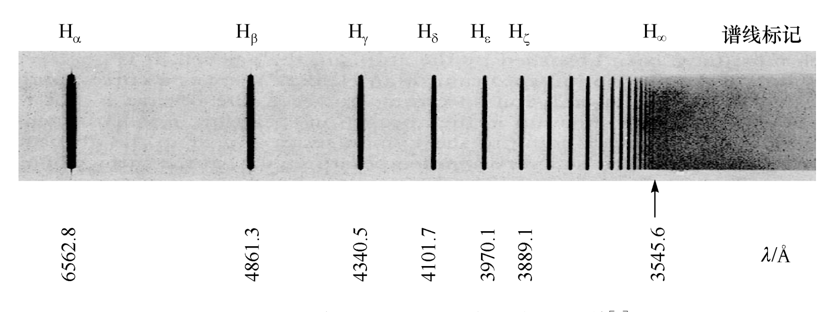


图 2.1.3　氢原子的可见波段线状光谱[3]

1913 年，玻尔(Bohr)以卢瑟福的原子模型为基础，根据普朗克和爱因斯坦的量子论的思想提出了关于原子结构的几个重要假设.

(1) 由于原子核和电子的库仑吸引力，电子绕核做圆周运动，遵守经典力学定律.

(2) 电子被限制在核外某些特定的轨道上运动，在这些轨道上电子运动的角动量必须等于 $\hbar$ 的整数倍：

$$L=n\hbar \quad (\hbar=h/2\pi;n \text{ 为量子数}, n=1,2,3,\cdots)$$

(3) 电子在这些轨道上绕核旋转时不产生辐射. 也就是说总能量不变，原子体系处于稳定状态，常称定态. 这些定态对应着分立的能量值 $E_0, E_1, E_2, E_3, \cdots$. 能量最低的稳定态 E_0 称为基态，其他的称为激发态.

(4) 由于某种原因，当原子由某一能量 E_i 的轨道改变(跃迁)到另一个较低(或较高)的能量 E_f 的轨道时，放出(或吸收)一个光子能量($h\nu$)的辐射，其频率为 ν

$$\nu=\frac{E_i-E_f}{h}$$

玻尔理论圆满地解释了当时已发现的(氢原子光谱线系)巴耳末系(图 2.1.3)和帕邢系，并预言了在紫外区还有另一个谱线系的存在. 次年(1914 年)该线系果然被莱曼观测到，后称莱曼系. 玻尔理论虽然成功地解释了氢原子光谱的规律，但对于较复杂的原子(如氦原子)光谱，则遇到了极大困难. 关于原子的稳定性、能级的分立性质以及多电子原子光谱的深入认识直到量子力学创立以后才得以解决，但玻尔的理论为量子力学的建立和发展奠定了基石.

2.2 波与粒子

2.2.1 波粒二象性

上面已提到，根据爱因斯坦和普朗克的量子化假设，光子的能量 E 与辐射频率 ν 的关系是

$$E=h\nu \tag{2.2.1}$$

式中，E 是单个的光子能量，说明光的粒子性. 通过光波的干涉实验，人们早就认识了光的波动性质. 而波与粒子的两重性，在不同场合只突出显示一个方面的性质.

由经典电磁理论，一个在确定方向传播的电磁波，其携带的动量与能量关系为

$$p=\frac{E}{c} \tag{2.2.2}$$

这个关系式对电磁量子(此处就是光子)也是成立的. 合并上面两式，我们得到光子的动量与辐射波长 λ 的关系

$$p=\frac{h}{\lambda} \tag{2.2.3}$$

光的波与粒子两重性的定量关系式(2.2.1)和式(2.2.2)，把表征粒子性的物理量——能量或动量与表征波动性的量——频率或波长联系在一起了.

既然光在某些情况下显示波动性，在另一些情况下又显示粒子性，那么实物粒子，如电子等，是否在某些场合也会显示出波动性. 1924 年，法国物理学家德布罗意(de Broglie)在他提交给巴黎大学的博士学位论文中大胆设想，实物粒子一定也具有波动性，即物质波存在，并认为描写光子能量和动量的两个方程式(2.2.1)和式(2.2.2)也适合实物粒子. 由于当时缺乏实验证据，这一独特思想一度被认为没有任何物理学上的现实意义. 正是爱因斯坦注意到其重要性，才引起其他许多物理学家的关注. 到 1927 年，戴维逊-革末(Davisson-Germer)的电子束在镍单晶上的散射实验以及汤姆孙(Thomson)的电子通过金箔的衍射实验都证实了德布罗意的这一假设. 微观粒子的这一特性被称为“波粒二象性”. 图 2.2.1(a)和(b)分别是金箔的电子衍射花样和电子双缝衍射条纹. 由图可见，电子衍射花样与光的衍射花样非常相似.

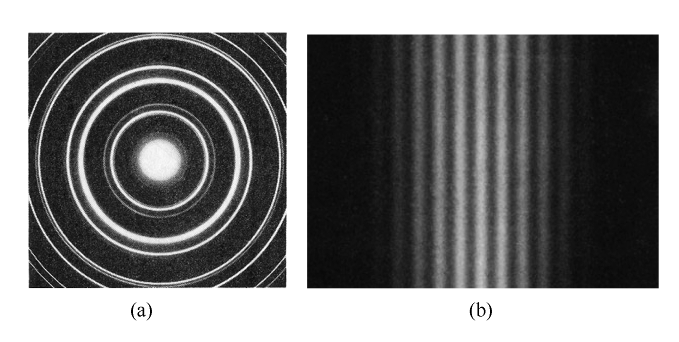


图 2.2.1　金箔的电子衍射花样(a)[1]和电子双缝衍射条纹(b)[4]

2.2.2　不确定性原理

波粒二象性揭示了微观粒子和宏观物体完全不同的性质. 用经典物理学描写宏观物体运动的方法来描写微观粒子的运动不可能得到正确的结果. 在经典力学中用坐标和动量描写物体运动的方法可以同时确定物体在给定时刻的位置和动量，因此可以预测运动轨迹. 而对于微观粒子，由于其波动性，则无法同时确定其位置和动量. 这是微观粒子的特性. 这一现象称为“不确定性原理”，可用下列关系表示：

$$\Delta x \Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2} \tag{2.2.4}$$

式中，Δx 是位置不确定度；Δp 是动量不确定度.

实物粒子的波粒二象性可以理解为：具有波动性的粒子在空间的运动没有确定的轨道，只能以粒子在空间的几率分布来表示. 也就是说，它在任一时刻的坐标

和动量是不能同时准确确定的. 从图 2.2.1(b)可见,屏幕上显示的衍射条纹强度分布与光波的干涉或衍射极为相似. 如果粒子没有波动性,在屏幕上显示的条纹数和宽度应与狭缝数和宽度一致. 具有波动性的电子,通过狭缝后由于电子波的干涉,在到达屏幕处电子波相互加强或抵消,产生明暗相间的条纹. 在明条纹处电子出现的几率最大,暗条纹中心几率最小. 通过狭缝的电子的坐标和动量的不确定度满足关系(2.2.4). 当电子的坐标完全确定时($\Delta x \rightarrow 0$),它的动量就完全不能被确定($\Delta p_x \rightarrow \infty$),反之亦然. 这就是说,只有坐标和动量满足不确定关系式时,粒子才显示出波性. 宏观和微观的区分没有绝对的分界线. 例如一质量为 m,速度为 v 的实物粒子,其动量为 $p=mv$. 该粒子的物质波的波长由式(2.2.3)可写为

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv} \tag{2.2.5}$$

这就是德布罗意关系式. 由于宏观粒子质量很大,使得 $mv \gg h$,波长极小,就不会显示出波性. 对于运动在原子中的电子,受不确定关系式限制,属于微观粒子,具有明显的波性. 而阴极射线管(或老式电视机显像管)中电子枪发射的电子,因实验条件,其坐标和动量未受到不确定关系式的限制,虽属于微观粒子,但有其确定的运动轨迹,可看成经典粒子.

2.3　物质波的波动方程

如图 2.3.1 的双狭缝电子干涉花样所示,电子流密度减小到实际上是电子单个地通过狭缝. 某一 个电子到达屏幕上的具体位置是不可预测的,如图 2.3.1(a)所示. 但大量的电子到达屏幕后就形成了有规律的条纹. 这张照片不仅清楚地说明了电子的波动性,而且说明单个电子的运动位置是无法预测的,但大量的电子所产生的衍射花样是有规律的. 也就是说,在屏幕上各点附近区域的电子的相对数量表示了电子在空间的几率分布. 在经典物理中,一般可以通过一个时间和位置作为变量的函数来描述波的运动. 例如,波长为 λ,频率为 ν,在无限长一维空间传播的单色平面波可以由下面的余弦函数表示:

$$\Psi(x,t)=A\cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\nu t\right) \tag{2.3.1a}$$

式中,A 为波的恒定振幅;“−”号确定了波向 x 的正方向传播. 此式也可以写成复数形式:

$$\Psi(x,t)=A\exp i2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\nu t\right) \tag{2.3.1b}$$

既然微观实物粒子具有波的性质,应该可以找到一个类似于经典波动的函数来描写微观粒子的运动状态. 这一函数称为物质波的“波函数”. 我们现在看一个最

简单的情况. 一个自由粒子的波可以用上述描写平面波的函数表达式(2.3.1)表示,因为它不受外力作用,具有恒定的线动量 p,故其德布罗意波的波长 $\lambda=h/p$ 也是恒定值;另外,因粒子具有总能量 $E=h\nu$,其频率 ν 也是常数. 将式(2.2.1)中的 ν 和式(2.2.3)中的 λ 代入式(2.3.1b)得到

$$\Psi(x,t)=A\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(px-Et)\right] \tag{2.3.2}$$

对于非自由粒子,如在一个力场中的粒子,其波函数就不能这么简单地得到,必须要有一个描写该粒子的波动方程来获得其解. 1926 年,奥地利物理学家薛定谔(Schrödinger)首先提出了描写物质波的方程,后被称为薛定谔方程. 如果给定了粒子所处力场中的势能,波函数就可以由薛定谔方程的解得到. 薛定谔方程不能从其他原理或条件导出. 尽管如此,根据函数关系(2.3.2)可以反推出这一最简单情况的方程形式.

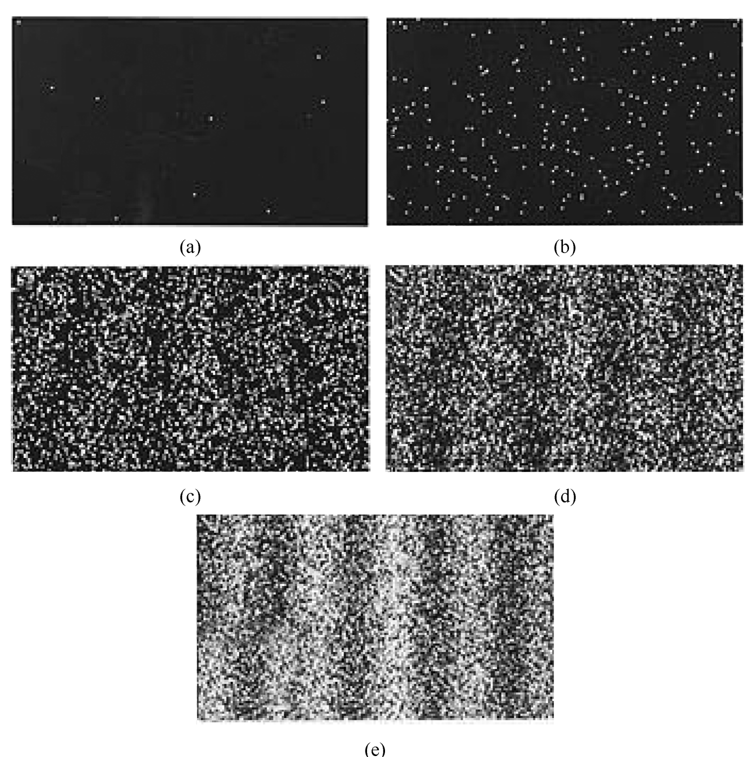


图 2.3.1　双狭缝电子干涉实验[5]

实验中电子流密度减小到实际上是电子单个地通过狭缝. 这张照片不仅清楚地说明了电子的波动性,而且可以看到,某一个电子到达屏幕上的具体位置是不可预测的,如图 2.3.1(a)所示,但大量的电子到达屏幕后就形成了有规律的条纹. 也就是说,电子在屏幕上有确定的几率分布. 各图的电子数是:(a)10;(b)100;(c)3000;(d)20000;(e)70000

2.3.1　薛定谔方程

根据经典电磁理论，真空中的电磁场的各个分量是以下波动方程的解：

$$\nabla^2\Psi-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial^2 t^2}=0 \tag{2.3.3}$$

式中，∇^2是拉普拉斯算符

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Ψ代表电场E和磁场B的各个分量. 由此类比，薛定谔方程应该也是偏微分方程形式. 函数(2.3.2)对时间的偏导数为

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-A\left(\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\right)\exp\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(px-Et)$$

因此

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\Psi \tag{2.3.4}$$

类似的运算可得到

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial x}=p\Psi \tag{2.3.5}$$

和

$$\hbar^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=p^2\Psi \tag{2.3.6}$$

非相对论自由粒子的能量和动量有以下关系：

$$E_{\mathrm{k}}=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p^2}{2m} \tag{2.3.7}$$

由式(2.3.4)～式(2.3.7)可得以下偏微分方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} \tag{2.3.8}$$

对于具有势能$V(x)$的粒子，其总能量为

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(x) \tag{2.3.9}$$

由式(2.3.4)、式(2.3.6)和式(2.3.9)，方程(2.3.8)需要增加一个势能项，成为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right]\Psi \tag{2.3.10}$$

对于三维情况，波动方程(2.3.10)可以写成

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.3.11}$$

此处用三维位置矢量 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$ 简化表示. 波函数和势能是三维坐标 x,y,z 的函数. 这就是薛定谔在 1926 年提出的方程形式,它标志着近代量子力学发展的起点.

如果粒子处在随时间变化的力场中,式(2.3.11)的一般形式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r},t)\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{2.3.12}$$

称为微观粒子物质波振幅 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 的含时薛定谔方程. 在很多实际问题中,粒子处在不随时间而变的力场中,也就是势场不随时间而变,势能只是位置的函数 $V(\boldsymbol{r})$. 这时可通过分离变量法求解方程(2.3.11). 设 $\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})f(t)$,利用式(2.3.4)经过简单运算后方程(2.3.11)简化成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.13}$$

并得到波函数的简单形式

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/h} \tag{2.3.14}$$

方程(2.3.13)称为不含时间的薛定谔方程,量子力学在物理和化学中的大部分应用都基于这一方程. 在这种情况下,即粒子处在不随时间而变的势场中,波函数是由一个空间坐标的函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 和一个时间函数 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/h}$ 的乘积. 这种波函数所描写的体系状态称为"定态". 处于定态的微观体系,粒子在空间的分布不随时间改变,其能量具有确定值. 这是定态的一个重要特点.

2.3.2 波函数的物理意义

现在我们来讨论波函数的物理意义. 我们知道,电磁波的传播由电场强度 E 和磁场强度 B 随时间的变化来描述. E 和 B 是电磁波的振幅,其各个分量是波动方程(2.3.3)的解. 而电磁波的能量密度 ρ 是电场强度 E 和磁场强度 B 平方的函数:

$$\rho=\frac{1}{2}(\varepsilon_0E^2+\mu_0^{-1}B^2)$$

式中,ε_0 是真空中的介电常数;μ_0 是真空中的磁导率. 在空间某点的能量密度反映了该点电磁波的强度,而物质波的波函数描述物质波的运动状态. 与电磁波类比,把波函数 φ 看成物质波的振幅,波函数模的平方 $|\varphi|^2$ 应该描述粒子在空间密度的分布. 这也就是 1926 年玻恩(Born)提出的波函数的统计解释:波函数模的平方与在某时刻 t、空间某点 $\boldsymbol{r}$ 处单位体积内粒子出现的几率 $\rho(\boldsymbol{r},t)$(几率密度)成正比,即

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=c|\varphi(\boldsymbol{r},t)|^2 \tag{2.3.15}$$

因为在全空间内发现粒子的几率必为 1,可用积分表示为

$$\int\rho\mathrm{d}\tau=c\int|\varphi|^2\mathrm{d}\tau=1 \tag{2.3.16}$$

称为波函数的归一化条件，$\mathrm{d}\tau$ 是体积元. 波函数 φ 给定，可求出 c 为归一化因子.

$$c=\frac{1}{\int|\varphi|^2\mathrm{d}\tau} \tag{2.3.17}$$

令

$$\Psi=\sqrt{c}\varphi \tag{2.3.18}$$

$\sqrt{c}$称归一化因子. 合并式(2.3.16)和式(2.3.18)，得到

$$\int|\Psi|^2\mathrm{d}\tau=1 \tag{2.3.19}$$

上式表明 Ψ 是已经归一化的波函数，而 φ 是未归一化的波函数. 需要说明，为了区别，使用了 φ 和 Ψ 分别表示未归一化和归一化的波函数. 以后都用 Ψ 表示，除非另加说明，但用 ψ 表示定态波函数(大多数情况下处理的是定态问题).

还需说明的是，令 $\Psi=\sqrt{c}\varphi$(式(2.3.18))并不改变波函数的状态. φ 与一常数 $\sqrt{c}$的乘积$\sqrt{c}\varphi$ 和 φ 描写的是同一个状态. 这是因为$\sqrt{c}\varphi$ 所给出的几率密度 $c|\varphi|^2$ 是 $|\varphi|^2$ 的 c 倍. 粒子在空间的密度分布没有改变，故粒子所处的物理状态也没有改变. 正因为如此，在处理实际问题时常通过波函数的归一化来确定常数 c，得到一个归一化的波函数. 上面就是通过式(2.3.17)求出 c 而得到归一化波函数 Ψ 的. 将式(2.3.18)中的 φ 代入式(2.3.15)，得到归一化波函数的几率密度分布

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$$

可见，对于归一化波函数，几率密度就不是正比于而是等于波函数模的平方.

这里需顺便提及的是，在原子体系中如果用小黑点的疏密来表示空间各区域 ρ 的大小，在黑点密的地方代表电子出现的几率密度大，稀的地方几率密度小. 以这种方式绘出的图形来表示电子在空间的密度分布，通常称为“电子云”. 这只是一种形象的表示，一般情况下，电子云是无法用实验方法观察到的. 但原子被激发到电离态，其电子云影像在特别设计的实验条件下是可以得到的. 这在第 4 章有详细描述. 图 4.5.5 展示了几幅实验上得到的光电子云的平面影像.

鉴于上述物理意义，波函数在数学上必须满足一些条件. 因为几率密度在空间任意一点只应有一个确定的值，并且不可以是无限大，不能有突变。因此波函数必须是单值、有限和连续的函数. 下面我们将看到，波函数所满足的是一个二阶偏微分方程，要使二阶偏导数有意义，则要求波函数对坐标的一阶偏导数也必须是连续的. 由于波函数这些条件的限制，在薛定谔方程的解中，即能量或其他力学量，只有某些特定的值是允许的，这就是所谓“量子化”. 而力学量的这些值称为本征值，相应的波函数称为本征波函数(或本征态).

波函数还有一些性质：一个波函数给定后，粒子所有力学量的观测值的分布几率也都确定了，完全描述了粒子的状态. 所以波函数也称态函数，并满足态叠加原

理——叠加后的波函数仍然描写体系的一个状态. 这与经典力学中用坐标和动量描述质点运动状态的方法完全不同. 还有一个重要特性就是相干性. 与光波的干涉类似,在某种条件下,一个微观体系的两个波函数可以产生干涉,这时几率密度分布发生相应改变,取决于它们的振幅与相对相位. 我们将在第 4 章和第 5 章详细讨论测量电离光电子波函数相对相位和相干问题.

2.3.3　态叠加原理

量子力学的基本原理之一就是"态叠加原理". 因为薛定谔方程是线性微分方程,如果波函数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \cdots, \psi_n, \cdots$ 描写的是某量子体系的各个可能状态,它们就都是方程的解. 因此其线性组合

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \cdots + c_n\psi_n + \cdots \tag{2.3.20}$$

也一定是方程的解. 式中,系数 $c_1, c_2, c_3, \cdots, c_n, \cdots$ 都是常数. 那么这些波函数的线性叠加也描写该体系的一个可能状态,并且各个原来的态对叠加态的贡献(即权重)也是可以确定的. 为简单起见,我们用两个波函数的叠加来说明. 考虑

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{2.3.21}$$

假定方程中的三个函数都是归一化的,并且 ψ_1, ψ_2 是正交函数(不久我们会说明假设是正确的. 关于正交函数更多的讨论参见本书 2.5 节波函数的矢量表示),由归一化波函数的积分式(2.3.19)有

$$\begin{aligned}\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau &= \int (c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^*)(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)\mathrm{d}\tau \\ &= c_1^* c_1 \int \psi_1^* \psi_1 \mathrm{d}\tau + c_2^* c_2 \int \psi_2^* \psi_2 \mathrm{d}\tau \\ &\quad + c_1^* c_2 \int \psi_1^* \psi_2 \mathrm{d}\tau + c_2^* c_1 \int \psi_2^* \psi_1 \mathrm{d}\tau \\ &= c_1^* c_1 \times 1 + c_2^* c_2 \times 1 + c_1^* c_2 \times 0 + c_2^* c_1 \times 0 \\ &= |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1\end{aligned} \tag{2.3.22}$$

由此可见,$|c_1|^2, |c_2|^2$ 分别是 ψ_1 和 ψ_2 对叠加后的新函数 ψ 的贡献几率. 或者更明确地说,设体系处于 ψ_1 的状态下,测量某力学量 A 所得结果有一个确定值 a_1;而体系处于 ψ_2 的状态下,测量该力学量 A 的结果有确定值 a_2. 不会是其他值,而且测得的 a_1 和 a_2 的几率是完全确定的,即分别是 $|c_1|^2$ 和 $|c_2|^2$. 也就是说,在叠加态下(即非本征态)测量结果是不确定的. 这正是由微观粒子波粒二象性所决定的. 量子力学中的态叠加原理是与测量结果密切相联系的,这与经典波的叠加有着本质的不同.

2.3.4　求解薛定谔方程的两个例子

1. 一维无限深势阱中的自由粒子

现在我们举一个求解薛定谔方程最简单而有实际意义的例子——通过求解在

一维无限深势阱中自由运动粒子的波函数和本征能量，将会阐明许多量子力学中的基本概念，如波函数的标准条件、粒子的束缚态及能量的量子化等.

如图 2.3.2 所示，一个质量为 m 的自由粒子在一个长度为 l 的一维势阱中沿 x 轴方向运动，粒子的势能在势阱中为零，在势阱壁以外的任何区域均为无穷大. 这样粒子的运动就被限制在 $x=0$ 和 $x=l$ 之间.

由于势阱内势能为零，势阱外为无穷大，该系统的势能 $V(x)$ 可写为

$$V(x)=\begin{cases}0 & (0<x<l)\\ \infty & (x\leqslant 0 \text{ 及 } x\geqslant l)\end{cases} \tag{2.3.23}$$

由于粒子被限制在势阱内运动，所以只有在势阱内波函数才不为零，而在势阱壁以外的区域波函数必为零，所以波函数的边界条件可写为

$$\psi(x)\begin{cases}\neq 0 & (0<x<l)\\ =0 & (x\leqslant 0 \text{ 及 } x\geqslant l)\end{cases} \tag{2.3.24}$$

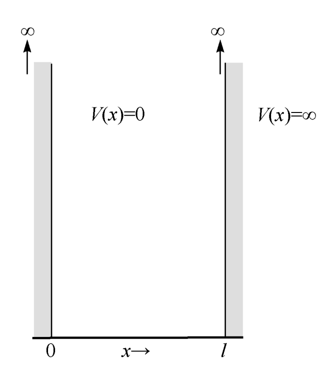


图 2.3.2　一维无限深势阱

这样，在解薛定谔方程时只需要考虑势箱内的粒子运动状况.

当 $0<x<l$ 时，$V(x)=0$，薛定谔方程(2.3.13)可写为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\alpha^2\psi(x)=0 \tag{2.3.25}$$

式中

$$\alpha^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{2.3.26}$$

这是一个二阶线性齐次常微分方程，其通解为

$$\psi(x)=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x \tag{2.3.27}$$

下面就利用波函数的边界条件和归一化条件来确定系数 A 和 B.

由边界条件 $\psi(x=0)=0$

$$\psi(0)=A\sin 0+B\cos 0=B=0 \tag{2.3.28}$$

因此方程(2.3.27)的解为

$$\psi(x)=A\sin\alpha x \tag{2.3.29}$$

代入边界条件 $\psi(l)=0$，得

$$\psi(l)=A\sin\alpha l=0 \tag{2.3.30}$$

由于 B 已经等于零，所以 A 不等于零，否则波函数恒等于零，没有意义. 只能是 $\sin\alpha l=0$. 这就要求

$$\alpha l=n\pi \tag{2.3.31}$$

合并式(2.3.26)和式(2.3.31),可得到系统的能量

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2}\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{2.3.32}$$

式中,$n=1,2,3,\cdots$称为量子数.下标 n 表示对应于量子数 n 的能量 E_n.我们看到,只有这些不连续的能量值才能使薛定谔方程的解符合边界条件.这种分立的能量,称为能量量子化,是量子力学中束缚态的一个特征.而对于无约束的自由粒子,其能量是连续的.对比经典力学的结果,能量是处处连续的.

合并结果(2.3.28)～(2.3.31),能量为 E_n 的波函数可写为

$$\psi_n(x)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 0,x\geqslant l)\\ A\sin\dfrac{n\pi}{l}x & (0\leqslant x\leqslant l,n=1,2,3,\cdots)\end{cases}\tag{2.3.33}$$

再将不为 0 的波函数归一化,由于粒子只出现在 0 和 l 之间,所以积分为

$$\int_0^l\psi_n\psi_n^*\,\mathrm{d}x=\int_0^l A^2\ \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\mathrm{d}x=\frac{A^2l}{2}=1$$

由此得到系数 A 的值为

$$A=\sqrt{\frac{2}{l}}$$

不为 0 的归一化波函数为

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\quad(n=1,2,3,\cdots)\tag{2.3.34}$$

量子数 $n=1$ 的波函数称为基态,$n\geqslant 2$ 时所对应的态称为激发态.由能量公式(2.3.32)可知,基态所对应的最低能量 E_1 为

$$E_1=\frac{h^2}{8ml^2}\tag{2.3.35}$$

因为势阱中势能 $V=0$,所以该能量也就是粒子的动能.基态能量不为零,是微观体系的特有现象.该能量称为零点能.对于相应的经典力学体系,其最低能量为 0,即粒子处于静止状态.零点能的存在是任何约束在有限空间内的微观粒子的特性.在一维势阱的情况,只要势阱宽度 l 是有限值,粒子动能就恒大于零.有两个理由可以说明基态能量值不能为零.首先从不确定性原理来看,因粒子被限制在有限大小的空间,即位置不确定度 Δx 是有限的,动量就不能等于零,所以能量也就不会为零.具体来说,在关系式 $\Delta x\Delta p\geqslant\hbar/2$ 中,因粒子被限制在 $0<x<l$ 区间,其位置不确定度 $\Delta x=l$,动量不确定度 Δp 设定等于 p.$\Delta p=p=\hbar/(2\Delta x)=\hbar/(2l)$,由此得到动能为 $E=p^2/(2m)=\hbar^2/(8ml^2)$.这与式(2.3.35)的基态最低能量值 E_1 数量级相同.还可以反过来考虑,如果最小能量 $E=0$,则由式(2.3.32),$n=0$.这就使得在势阱内波函数处处为零,也就是在势阱内没有粒子.这与一开始考虑的情况不

符. 换句话说,波函数在势阱内处处为零是薛定谔方程的无意义解.

另外一个重要现象是,势阱中粒子的能量随量子数 n 的变化取一些分立值 $E_1, E_2, E_3, \cdots$,即能量是量子化的. 两相邻能级的间隔

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n^2 h^2}{8ml^2} = \frac{h^2}{8ml^2}(2n+1)$$

能级间隔随着 n 的增大而逐渐增大. 当 n 足够大时,$2n+1 \approx 2n$,则有

$$\Delta E_n \approx \frac{nh^2}{4ml^2}$$

此时能级间隔与 n 成正比例增加. 由此可见,即使对微观粒子,也只有当势阱的宽度足够小时能量量子化才是明显的. 如当 $l \to \infty$ 时,能级间隔趋于 0,能量趋于连续.

根据波函数的统计解释,能量为 E_n 的粒子在 $x \sim x+\mathrm{d}x$ 的区间内被发现的几率是

$$\mathrm{d}w = |\psi_n(x)|^2 \mathrm{d}x = \frac{2}{l}\sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)\mathrm{d}x \qquad (2.3.36)$$

图 2.3.3 是根据式(2.3.34)画出的 4 个低能量的能级图,粒子的定态波函数和几率分布图.

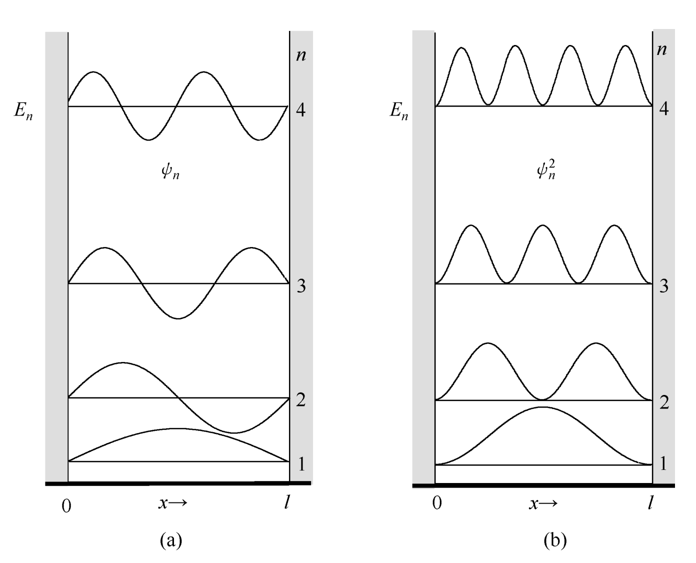


图 2.3.3　在一维无限深方形阱内,4 个低能量的粒子能级所对应的波函数(a)和几率密度分布(b)

一维势阱的求解过程和结果可以很容易地推广到二维势阱和三维势箱的情况. 对于二维势阱中的粒子,其薛定谔方程应为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x,y)=E\psi(x,y) \tag{2.3.37}$$

通过分离变量法求解该方程可以得到波函数

$$\psi_{n_1,n_2}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\psi_{n_2}(y)=2\sqrt{\frac{1}{l_1 l_2}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{l_1}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{l_2}\right) \tag{2.3.38}$$

式中，l_1，l_2 分别是势阱在 x 和 y 方向的宽度；n_1，n_2 是相应的量子数. 粒子的总能量为

$$E_{n_1,n_2}=E_{n_1}+E_{n_2}=\left(\frac{n_1^2}{l_1^2}+\frac{n_2^2}{l_2^2}\right)\frac{h^2}{8m} \tag{2.3.39a}$$

对于二维方势阱，即 $l_1=l_2=l$ 的情况，总能量为

$$E_{n_1,n_2}=E_{n_1}+E_{n_2}=(n_1^2+n_2^2)\frac{h^2}{8ml^2} \tag{2.3.39b}$$

从能量表达式可以看到，当相互交换量子数 n_1，n_2 值时，两个量子态具有相同的能量，如 $\psi_{1,2}(x,y)(n_1=1,n_2=2)$ 和 $\psi_{2,1}(x,y)(n_1=2,n_2=1)$ 的两个态，其能量相等：

$$E_{1,2}=(1^2+2^2)\frac{h^2}{8ml^2}=\frac{5h^2}{8ml^2} \tag{2.3.40a}$$

$$E_{2,1}=(2^2+1^2)\frac{h^2}{8ml^2}=\frac{5h^2}{8ml^2} \tag{2.3.40b}$$

这种情况称为简并. $\psi_{1,2}(x,y)$ 和 $\psi_{2,1}(x,y)$ 是二重简并态. 简并起源于微观体系的对称性，此处的情况是 x 和 y 两个方向是不可分辨的. 将一个波函数绕 z 轴旋转 90°就与另一个重合. 如图 2.3.4 所示.

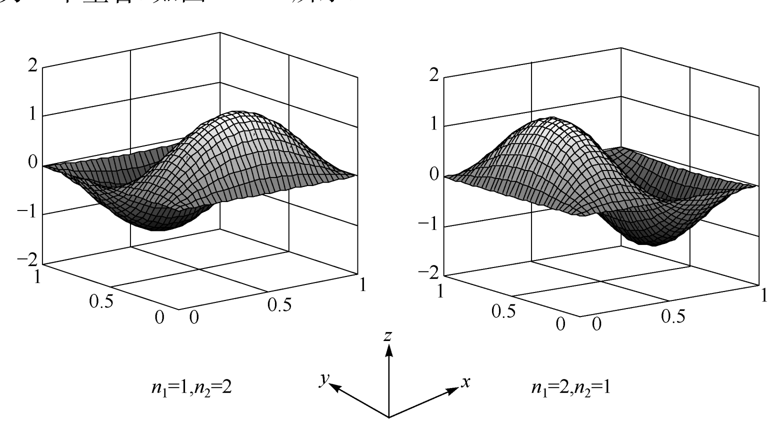


图 2.3.4 二维势阱的两个量子态|1,2⟩和|2,1⟩是二重简并态，具有相同的能量，简并起源于微观体系的对称性. 由图可见，使一个波函数绕 z 轴旋转 90°就与另一个重合. 因此两个函数表示的微观状态完全相同

有时系统的对称性不明显，不能通过简单地旋转将一个波函数变换到另一个，但仍然有简并的情况出现. 这种简并称为偶然简并(accidental degeneracy). 例如，对于长方形势阱，即 $l_1 \neq l_2$ 的情况，失去了方势阱的对称性，上述简并也消失了. 但有时简并仍然存在，如当 $l_1 = l, l_2 = 2l$ 时，$\psi_{1,4}(x,y)$ 和 $\psi_{2,2}(x,y)$ 就是两个偶然简并态，它们的能量也是相同的：

$$E_{1,4} = \left[\frac{1^2}{l^2} + \frac{4^2}{(2l)^2}\right]\frac{h^2}{8m} = \frac{5h^2}{8ml^2} \tag{2.3.41a}$$

$$E_{2,2} = \left[\frac{2^2}{l^2} + \frac{2^2}{(2l)^2}\right]\frac{h^2}{8m} = \frac{5h^2}{8ml^2} \tag{2.3.41b}$$

以后我们还会遇到更多的简并系统. 例如，氢原子系统就存在着偶然简并态.

通过解势阱中自由粒子运动方程所得到的结果，可以总结如下几个要点：

(1) 势阱中的粒子具有多种运动状态，没有确定的轨道，各状态有不同的几率密度分布和不同的分立能量值，也就是说能量是量子化的. 这是一切处于束缚态的微观粒子的共同特征.

(2) 势阱中的粒子不存在能量为零的状态，最低能态(基态)时的能量：一维势阱是 $\frac{h^2}{8ml^2}$，二维势阱是 $\left(\frac{1}{l_1^2} + \frac{1}{l_2^2}\right)\frac{h^2}{8m}$，对于三维势箱，计算结果也是相似的形式 $\left(\frac{1}{l_1^2} + \frac{1}{l_2^2} + \frac{1}{l_3^2}\right)\frac{h^2}{8m}$. 这一最低不为零的能量称为零点能，这说明微观粒子永远在不停地运动.

(3) 粒子的运动具有波的性质. 由于波动性的存在，波函数可以为正值，或负值，也可以为零. 波函数等于零的点称为节点，节点数为 $n-1$，这可由波函数(2.3.34)看出. 各状态随着能量的增加，节点数增加.

(4) 微观体系简并态的存在——两个以上的不同状态具有相同的能量.

2. 线性谐振子

当力学系统受到一个与位移(离平衡点的)成正比的回复力作用时，系统将产生谐振. 线性谐振子是最简单的谐振系统，但也是量子力学最重要的研究对象之一，是处理某些包含微观振动的复杂物理体系的基础.

设 x 是质量为 m 的谐振子离开原点(平衡点)的位移，其弹性势能是

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

式中，k 是弹性系数. 所以薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.3.42}$$

令 $\xi=\alpha x$，注意$\dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=\alpha^2\dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}$，上式可写成如下形式：

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}+\left(\frac{2mE}{\alpha^2\hbar^2}-\frac{mk}{\alpha^4\hbar^2}\xi^2\right)\psi=0 \tag{2.3.43}$$

因为 α 是任意设定的常数，上式括号中的两项均含有 α，可以再令第一项$\dfrac{2mE}{\alpha^2\hbar^2}=\lambda$，并令第二项常数$\dfrac{mk}{\alpha^4\hbar^2}=1$，方程(2.3.43)进一步简化为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \tag{2.3.44}$$

式中，λ 有如下关系：

$$\lambda=\frac{2mE}{\alpha^2\hbar^2}=\frac{2E}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{k}}=\frac{2E}{\hbar\omega}\qquad\left(\alpha^2=\frac{\sqrt{mk}}{\hbar}\right) \tag{2.3.45}$$

其中，$\omega=\sqrt{\dfrac{k}{m}}$是谐振子的角频率.

先看方程(2.3.44)的渐近解，即当 $\xi\to\pm\infty$时的 $\psi(\xi)$的形式. 当 ξ 足够大时，$\xi^2\gg\lambda$，该方程可近似写成

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}-\xi^2\psi=0 \tag{2.3.46}$$

不难验证，方程的解为 $\psi(\xi)=\mathrm{e}^{\pm\xi^2/2}$. 指数中的正号解不满足波函数有限的条件，因此方程(2.3.46)的一个特解是

$$\psi(\xi)=A\mathrm{e}^{-\xi^2/2} \tag{2.3.47}$$

将这一特解代入方程(2.3.44)得到$(\lambda-1)A\mathrm{e}^{-\xi^2/2}=0$，这正是 $\lambda=1$ 时薛定谔方程(2.3.44)的一个精确解. 将 $\lambda=1$ 代入式(2.3.45)得到相应的能量

$$E=\frac{1}{2}\hbar\omega$$

注意到函数(2.3.47)是高斯型钟形曲线，在 x 轴上没有节点. 由一维势阱波函数的性质可知这也是基态波函数. 将函数式中的变量 ξ 还原到 x 得到

$$\psi_0(x)=A\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}$$

利用积分

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2}\mathrm{d}x=\left(\frac{\pi}{\alpha^2}\right)^{1/2}$$

得到归一化的基态波函数

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2} \tag{2.3.48}$$

和相应的基态能量，即零点能

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.3.49}$$

方程(2.3.44)的一般解包含厄米多项式,这里我们只给出结果和主要结论.线性谐振子归一化的本征函数为

$$\Psi_n(x)=\left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{1/2}\mathrm{H}_n(\alpha x)\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2} \tag{2.3.50}$$

式中,$\mathrm{H}_n(\xi)$代表 n 阶厄米多项式:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{H}_0(\xi)=1\\
&\mathrm{H}_1(\xi)=2\xi\\
&\mathrm{H}_2(\xi)=4\xi^2-2\\
&\mathrm{H}_3(\xi)=8\xi^3-12\xi\\
&\mathrm{H}_4(\xi)=16\xi^4-48\xi^2+12\\
&\mathrm{H}_5(\xi)=32\xi^5-160\xi^3+120\xi\\
&\cdots\cdots
\end{aligned} \tag{2.3.51}$$

前面已经设定 $\xi=\alpha x$. 例如,当 $n=0$ 时,$\mathrm{H}_0(\xi)=1$,由本征函数一般表达式(2.3.50)得到基态波函数(2.3.48);当 $n=1$ 时,$\mathrm{H}_1(\xi)=2\xi$,得到第一激发态波函数

$$\psi_1(x)=\left(\frac{4\alpha^6}{\pi}\right)^{1/4}x\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2} \tag{2.3.52a}$$

第二和第三激发态波函数是

$$\psi_2(x)=\left(\frac{\alpha^2}{4\pi}\right)^{1/4}(2\alpha^2x^2-1)\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2} \tag{2.3.52b}$$

$$\psi_3(x)=\left(\frac{\alpha^2}{9\pi}\right)^{1/4}(2\alpha^3x^3-3\alpha x)\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2} \tag{2.3.52c}$$

第一激发态($n=1$)是奇函数,即 $\psi_1(-x)=-\psi_1(x)$. $x=0$ 处函数有一个节点,即 $\psi_1(0)=0$. 第二激发态($n=2$)是偶函数,即 $\psi_2(-x)=+\psi_2(x)$. 第三激发态($n=3$)也是奇函数,有三个节点,分别在 $x=0$ 和 $\pm\sqrt{3/2}\alpha$ 处.

线性谐振子的能级有一个简单的表达式

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{2.3.53}$$

我们再一次看到零点能的存在,即 $n=0$ 时,$E_0=\dfrac{1}{2}\hbar\omega$. 另外一个特点是,两相邻能级间隔相等,$E_{n+1}-E_n=\hbar\omega$. 这与一维势阱的情况不同,那里的能级间隔是随量子数 n 的增加而增加,而且最低能态是 $n=1$. 图 2.3.5 是线性谐振子四个最低能态的波函数和几率分布. x 轴的单位是 $1/\alpha$,即令波函数中的 $\alpha=1$ 绘出的.

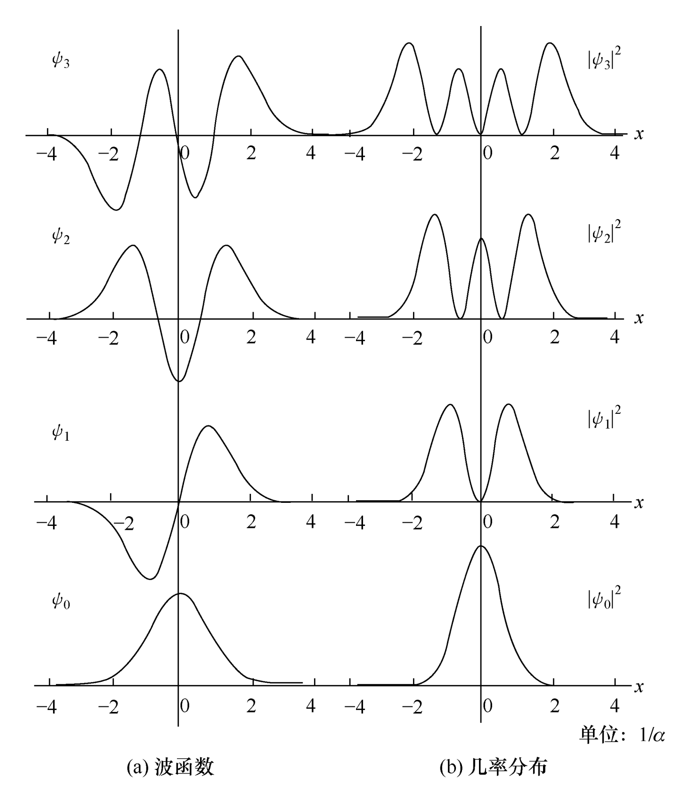


图 2.3.5　$n=0,1,2,3$ 的谐振子波函数和几率分布图

为了与经典谐振子相比较，我们在图 2.3.6 绘出了具有相同能量 $E_{14}=\dfrac{29}{2}\hbar\omega$ 的微观谐振子与经典谐振子的几率分布曲线. 这里要说明的是，随着量子数 n 的增加，微观谐振子振荡(概率振荡峰的个数为 $n+1$)的几率分布曲线将趋近于经典谐振子的几率分布曲线. 图中还看到，微观谐振子几率曲线外缘越过了经典谐振子允许范围(两条竖直虚线，距离中心点 $\pm\dfrac{\sqrt{29}}{\alpha}$)，这也是一种量子效应. 当量子数逐渐增加至 $n\to\infty$ 时，越过经典限的区域逐渐缩小到零. 这两点都说明，在大量子数的极限情况下量子现象消失.

最后要说明的是，图 2.3.5 和图 2.3.6 中的微观谐振子几率分布曲线都是根据线性谐振子归一化的本征函数(2.3.50)模的平方绘出的. 绘制图 2.3.6，需要 $n=14$ 的厄米多项式①

---

① 使用厄米多项式递推公式 $H_{n+1}(\xi)=2\xi H_n(\xi)-2nH_{n-1}(\xi)$ 导出. 图 2.3.6 是使用 MATLAB 编程绘制的.

$$H_{14}(\xi)=16384\xi^{14}-745472\xi^{12}+12300288\xi^{10}-92252160\xi^{8}$$
$$+322882560\xi^{6}-484323840\xi^{4}+242161920\xi^{2}-17297280$$

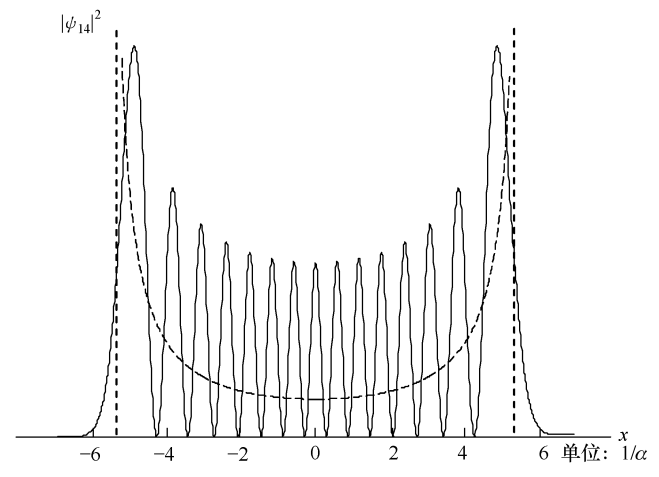


图 2.3.6　能量为$\frac{29}{2}\hbar\omega$($n=14$)的高激发态谐振子

与相同能量的经典谐振子(虚线)几率分布图

两条竖直虚线是典谐振子的反转点，距离中心点$\pm\frac{\sqrt{29}}{\alpha}\left(\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right)$

2.3.5　宇称

函数的奇偶性质在量子力学里称为奇宇称和偶宇称. 因为波函数描写微观体系的状态，所以相应的状态称为奇宇称态和偶宇称态. 线性谐振子归一化的本征函数(2.3.50)中的 e 指数是 x 的偶函数，所以本征函数 $\psi_n(x)$的奇偶性就取决于厄米多项式 $H_n(\xi)$的奇偶性了. 由式(2.3.51)厄米多项式可见，$n=0,2,4,\cdots$的波函数 $\psi_0,\psi_2,\psi_4,\cdots$具有偶宇称，而 $\psi_1,\psi_3,\psi_5,\cdots$具有奇宇称. 实际上，在一维谐振子的情况，偶数量子数 n 确定了偶宇称态，奇数 n 确定了奇宇称态.

一般情况，令 $f(\boldsymbol{r})$是位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 的任意函数. 如

$$f(-\boldsymbol{r})=f(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.54a}$$

则函数 $f(\boldsymbol{r})$具有偶宇称；如

$$f(-\boldsymbol{r})=-f(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.54b}$$

则函数 $f(\boldsymbol{r})$具有奇宇称. 如果一个函数既不具有偶宇称，也不具有奇宇称，则称此函数 $f(\boldsymbol{r})$具有混合宇称. 原因是一般都可将这样的函数写成分别具有偶宇称和奇宇称的两个函数之和

$$f(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}\{[f(\boldsymbol{r})+f(-\boldsymbol{r})]+[f(\boldsymbol{r})-f(-\boldsymbol{r})]\}=\phi_+(\boldsymbol{r})+\phi_-(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.55}$$

式中，$\phi_+(\boldsymbol{r})$和 $\phi_-(\boldsymbol{r})$分别是偶宇称和奇宇称函数.

现在我们要证明非简并态波函数都具有确定的宇称. 考虑一维薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{2.3.56}$$

式中

$$V(-x)=V(x) \tag{2.3.57}$$

现将方程(2.3.56)中所有 x 写成$-x$，方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(-x)}{\mathrm{d}(-x)^2}+V(-x)\psi(-x)=E\psi(-x) \tag{2.3.58}$$

因

$$\frac{\mathrm{d}\psi(-x)}{\mathrm{d}(-x)}=-\frac{\mathrm{d}\psi(-x)}{\mathrm{d}x}$$

故

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\psi(-x)}{\mathrm{d}\,(-x)^2}&=-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(-x)}\frac{\mathrm{d}\psi(-x)}{\mathrm{d}x}\\&=-\frac{\mathrm{d}^2\psi(-x)}{\mathrm{d}x^2}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}(-x)}\\&=\frac{\mathrm{d}^2\psi(-x)}{\mathrm{d}x^2}\end{aligned}$$

将上式和式(2.3.57)代入式(2.3.58)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(-x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(-x)=E\psi(-x)$$

此式说明，$\psi(-x)$也是属于相同能量本征值 E 的薛定谔方程的解. 如果是非简并态，$\psi(-x)$和 $\psi(x)$最多只差一个常数因子，即

$$\psi(-x)=\lambda\psi(x) \tag{2.3.59}$$

现在我们分别考虑任意一对点 $x=x_0$ 和 $x=-x_0$. 对于 $x=x_0$，式(2.3.59)为

$$\psi(-x_0)=\lambda\psi(x_0) \tag{2.3.60a}$$

对于 $x=-x_0$，式(2.3.59)为

$$\psi(x_0)=\lambda\psi(-x_0) \tag{2.3.60b}$$

将式(2.3.60b)代入式(2.3.60a)，得到

$$\psi(x_0)=\lambda^2\psi(x_0)$$

因此

$$\lambda^2=1,\quad 故\ \lambda=\pm1$$

由式(2.3.59)得

$$\psi(-x)=\pm\psi(x)$$

因此任一非简并态波函数 $\psi(x)$都具有确定的宇称. 证毕.

2.4　力学量的算符表示

2.4.1　算符的一般概念

算符是函数概念的一般化. 函数是把一个量转变成另一个量，而算符则是把一个函数转变成另一个函数. 通常是在一个英文字母上方加一个尖帽符号 ^ 来表示. 例如，一个算符 $\hat{A}$ 作用在函数 f 上，将其转变成 g，可表示为

$$\hat{A}f=g \tag{2.4.1}$$

例如，算符 $\hat{A}=\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$作用在函数 $f=x^3$ 上

$$\hat{A}f=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^3)=3x^2=g$$

得到函数 $g=3x^2$.

从方程(2.3.5)可看出动量的 x 分量算符为

$$\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{2.4.2a}$$

而动量的 y 和 z 分量算符应为类似的形式

$$\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}\quad 和\quad \hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{2.4.2b}$$

在量子力学中，一个算符作用于波函数就是对该波函数进行某种运算. 薛定谔方程(2.3.12)中的括号部分为总能量算符. 通常表示为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r},t) \tag{2.4.3}$$

常称为哈密顿算符. 由上式及式(2.3.4)，方程(2.3.12)可简单写成

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{2.4.4}$$

这就是薛定谔方程的算符表达式. 当 $\hat{H}$ 不显含时间时，即方程(2.3.13)的情况，此时式(2.4.4)就是定态薛定谔方程的简单形式. 在体系处于定态时，由此方程可求出体系的能量和波函数.

如果一个算符 $\hat{A}$ 作用在一个函数 ψ 后，所得到的结果是一个常数 a 乘其自身

$$\hat{A}\psi=a\psi \tag{2.4.5}$$

这时的方程(2.4.5)称为算符 $\hat{A}$ 的本征方程，常数 a 就是算符 $\hat{A}$ 的本征值. 因此方程(2.4.4)就是哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程，函数 ψ 就是 $\hat{H}$ 的本征函数，E 是本征值.

在量子力学中每一个力学量 A 都对应一个与本征方程相联系的算符. 本征值的数目可能是有限的，也可能是无限的. 可以是实数或复数. 本征值的集合称为本

征值谱. 如果本征值是分立的,这些本征值构成分立谱;如果本征值是连续的,则构成连续谱. 例如,自由粒子的 $\hat{H}$ 本征值就是连续谱. 本征值谱就是在实验上可观测到的力学量的全部可能值. 对于每一个本征值 a_i,算符 $\hat{A}$ 就有一个(或多个)对应的本征函数 ψ_i. 用量子力学的语言表述就是:函数 ψ_i 是算符 $\hat{A}$ 属于本征值 a_i 的本征函数. ψ_i 所描写的状态就是该力学量 A 取确定值 a_i 的状态. 本征函数和本征值是在求解本征方程(2.4.5)的过程中同时求出的.

如 2.3 节所述,二维势阱存在着能量二重简并的状态. 这种情况在量子力学处理实际问题时,十分常见. 如果 g 个线性独立的本征函数 $\psi_{n1},\psi_{n2},\psi_{n3},\cdots,\psi_{ng}$ 具有相同的本征值 a_n,则本征值 a_n 称为 g 重简并,或 g 重简并态. 而这些函数称为简并的本征函数.

2.4.2　线性算符与厄米算符

设 f_1 和 f_2 是两个任意函数,c_1 和 c_2 是两个任意常数. 如果下列等式成立:

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2 \tag{2.4.6}$$

则算符 $\hat{A}$ 是线性算符.

如果有两个任意函数 f 和 g,线性算符 $\hat{A}$ 满足下列关系式:

$$\int f^* \hat{A} g \, d\tau = \int g (\hat{A} f)^* \, d\tau \tag{2.4.7}$$

则 $\hat{A}$ 称为厄米算符.

2.4.3　表示力学量算符的性质

微观体系中表示力学量的算符具有以下一些主要性质.

1. 表示力学量的算符都是线性厄米算符

我们首先用前面讨论过的态叠加原理来说明表示力学量的算符都是线性算符. 假定 ψ_1 和 ψ_2 是力学量算符 $\hat{A}$ 的两个简并的本征态,它们具有同一个本征值 a. 根据态叠加原理,其组合也是算符 $\hat{A}$ 的本征态,且本征值也为 a,即

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = a(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$$

因 a,c_1 和 c_2 都是常数,上式可写成下面的形式:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1 a\psi_1 + c_2 a\psi_2 = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2$$

这正符合线性算符的定义式(2.4.6). 所以力学量算符一定是线性算符. 关于力学量算符也一定是厄米算符,在证明下面的性质时自然得到证明.

2. 厄米算符的本征值必为实数

从下面的运算可以证明这一性质. 在求解定态薛定谔方程时得到一组本征函

数和本征值. 现写出两个函数 ψ_n, ψ_m 及其本征值 a_n, a_m 的本征方程及其复共轭

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \tag{2.4.8a}$$

和

$$\hat{A}\psi_m = a_m\psi_m \tag{2.4.8b}$$

在方程(2.4.8a)两边乘以 ψ_m^*，再进行全空间内积分

$$\int \psi_m^* \hat{A}\psi_n \mathrm{d}\tau = a_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau \tag{2.4.9}$$

方程(2.4.8b)两边取共轭后乘以 ψ_n，再进行全空间内积分

$$\int \psi_n (\hat{A}\psi_m)^* \mathrm{d}\tau = a_m^* \int \psi_n \psi_m^* m \mathrm{d}\tau \tag{2.4.10}$$

由厄米算符定义(2.4.7)可知式(2.4.9)和式(2.4.10)左边相等. 两式相减后得

$$(a_n - a_m^*) \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = 0 \tag{2.4.11}$$

当 $m = n$ 时，上式积分 $\int \psi_n^* \psi_n \mathrm{d}\tau = C$(常数). 如波函数是归一化的

$$\int \psi_n^* \psi_n \mathrm{d}\tau = 1 \tag{2.4.12}$$

因此

$$a_n = a_n^*$$

可见本征值 a_n 为实数. 从物理意义上说也是合理的. 任何一个力学量的测量结果当然必须是实数，因此厄米算符的本征值必为实数.

从上面的推导过程可知，正是因为根据厄米算符的定义(2.4.7)使上面式(2.4.9)和式(2.4.10)左边相等才得到 $a_n = a_n^*$ 的结果. 厄米算符的本征值必为实数的这一性质决定了力学量必须由厄米算符来表达.

3. 厄米算符属于不同本征值的本征函数彼此正交

现在考虑方程(2.4.11)中 $m \neq n$ 的情况. 这时方程中的 $a_n \neq a_m^*$，要满足方程(2.4.11)，积分部分必等于 0，即

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = 0 \quad (m \neq n, a_n \neq a_m^*) \tag{2.4.13}$$

这就证明了厄米算符属于不同本征值的本征函数彼此正交.

合并式(2.4.12)和式(2.4.13)可以把本征函数的正交归一性写成

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = \delta_{mn} \tag{2.4.14}$$

式中，δ_{mn} 符号表示为

$$\delta_{mn}=\begin{cases}0 & (m\neq n)\\ 1 & (m=n)\end{cases}$$

4. 本征函数的完全性

现在我们来看厄米算符本征函数的完全性.如果算符 $\hat{A}$ 是厄米算符,它的本征函数是 $\psi_1,\psi_2,\psi_3,\cdots,\psi_n,\cdots$,则任一函数总可以用它们的线性叠加来表示:

$$\psi=\sum_n c_n\psi_n \tag{2.4.15}$$

这种组合分两种情况:简并本征函数的线性组合仍然是该体系的本征函数,且本征值不变;非简并本征函数的线性组合不再是本征函数,但仍表示该体系的一个可能状态.

(1) 容易证明简并本征函数的线性叠加仍是该体系的本征态,且本征值不变.令

$$\hat{A}\psi_{n,k}=a_n\psi_{n,k}\quad (k=1,2,3,\cdots,g) \tag{2.4.16}$$

$\psi_{n,k}$代表一组具有相同本征值 a_n 的 g 重简并波函数.考虑这些波函数的线性组合

$$\psi=c_1\psi_{n,1}+c_2\psi_{n,2}+\cdots+c_g\psi_{n,g} \tag{2.4.17}$$

将厄米算符 $\hat{A}$ 作用在上式左右两边,参考式(2.4.16),我们有

$$\hat{A}\psi=c_1\hat{A}\psi_{n,1}+c_2\hat{A}\psi_{n,2}+\cdots=a_n(c_1\hat{A}\psi_{n,1}+c_2\hat{A}\psi_{n,2}+\cdots)=a_n\psi$$

这就证明了线性叠加后的波函数 ψ 也是厄米算符 $\hat{A}$ 的本征波函数,且本征值相同.

厄米算符本征函数的上述性质可以归纳成:厄米算符的本征函数组成正交归一完备系.

(2) 如果所有本征函数都是非简并的(即对应一个本征值只有一个本征态).求和式(2.4.15)中的叠加系数可以用本征函数系的正交归一性求出.我们在态叠加原理一节用两个函数的叠加说明了叠加系数的物理意义.这里我们要进一步讨论力学量平均值问题.

设 ψ_m 为体系中的一个本征函数,考察积分(参考求和式(2.4.15))

$$\int\psi_m^*\psi\mathrm{d}\tau=\sum_n c_n\int\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}\tau=\sum_n c_n\delta_{mn}=c_m \tag{2.4.18}$$

式中

$$\delta_{mn}=\int\psi_m^*\psi_n\mathrm{d}\tau=\begin{cases}0 & (m\neq n)\\ 1 & (m=n)\end{cases} \tag{2.4.19}$$

假定 ψ 已归一化,即

$$\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau = 1$$

将式(2.4.15)中右边求和项及其复共轭 $\psi^* = \sum_m c_m \psi_m$ 代入上式：

$$\sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2 = 1 \tag{2.4.20}$$

这一结果显示，全部本征函数前的系数模的平方之和等于 1(上面已假定本征函数都是归一化的，否则结果是一个常数)，系数 c_n 说明是各个本征函数在构成任意波函数(非本征态)中的权重. 也就是说，$|c_n|^2$ 是 ψ_n 对叠加后的新函数 ψ 的贡献几率. 其物理意义是，如果体系处于非本征态，测量力学量所得结果是不确定的，但必定是构成该非本征态的某一个本征函数 ψ_n 的本征值 a_n. 绝不会测到这些本征值以外的其他值. 而测得本征值 a_n 的几率就是 $|c_n|^2$. 前面我们已经指出，当体系处于本征态时，测量某力学量的结果就是其本征值.

2.4.4　力学量的平均值

现在要说明的是，虽然一个处于非本征态的微观体系所测量的力学量没有确定的值，但可以求得(或测出)这个力学量 A 多次测量的平均值(或称期待值)

$$\langle A\rangle = |c_1|^2 a_1 + |c_2|^2 a_2 + \cdots + |c_n|^2 a_n = \sum_n |c_n|^2 a_n \tag{2.4.21}$$

平均值的求和表示与积分表示

$$\langle A\rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \mathrm{d}\tau \tag{2.4.22}$$

是完全一致的. 可验证如下：

$$\begin{aligned}\int \psi^* \hat{A} \psi \mathrm{d}\tau &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \mathrm{d}\tau = \sum_{m,n} c_m^* c_n a_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n a_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2 a_n = \langle A\rangle \end{aligned} \tag{2.4.23}$$

可见求和表达式(2.4.21)与积分表达式(2.4.22)是一致的. 这个积分可用语言叙述为“波函数的共轭函数乘以算符 $\hat{A}$ 作用于波函数后，在全空间对体积元的积分”. 在求解实际问题时用积分式要方便得多. 只要知道了 ψ 和 $\hat{A}$ 的具体形式，完成上式的积分就可方便地得到结果. 如果波函数 ψ 是没有归一化的，平均值的积分表达式是

$$\langle A\rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau} \tag{2.4.24}$$

所以说，当微观体系处在一般状态时，力学量的测量没有确定值，而有一系列的可能值. 每个可能值都以确定的几率出现. 这些可能值都是这个力学量算符的本征值. 这时，我们就需要求出该力学量的平均值. 还有一点需要说明的是，对于非本

征态体系所说的“对力学量多次测量”是为了说明平均值这一概念所作的一个假设. 一般来说是不太可能做这种实验的. 因为,量子力学所讲的多次测量,是对预先制备的大量的完全相同的体系各测一次,而不是对同一体系作多次反复测量,这是因为对一个体系每作一次测量就会使这个体系的状态发生改变. 当然,在某些情况下,对微观体系进行多次重复测量过程中,每次测量后被扰动的体系可以迅速恢复到初始状态的实验也是可能的. 例如,在第 4、5 两章所讨论的专题中有就有类似的情况.

2.4.5 对易算符与力学量的同时测量问题

假定有两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 先后作用在函数 f 上,表示为 $\hat{B}\hat{A}f$. 所得结果通常与两个函数先后作用的顺序有关. 如果 $\hat{A}\hat{B}f \neq \hat{B}\hat{A}f$,也就是不满足乘法交换律. 这时称算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 不对易,记为

$$[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} \neq 0 \quad (\text{算符 } \hat{A} \text{ 和 } \hat{B} \text{ 不对易})$$

但在某些情况下 $\hat{A}\hat{B}f=\hat{B}\hat{A}f$,即两个算符相继作用的结果与其顺序无关. 这时称两算符是对易的,记为

$$[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} = 0 \quad (\hat{A} \text{ 和 } \hat{B} \text{ 是对易算符})$$

我们来看一个具体的例子. 将坐标算符 $\hat{x}$ 和动量的 x 分量算符 $\hat{p}_x$(参考式(2.4.2a))作用于任一波函数 ψ,则有

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi = -\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

而

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -\mathrm{i}\hbar\left(1+x\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi$$

两式相减得

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi - \hat{p}_x\hat{x}\psi = \mathrm{i}\hbar\psi \tag{2.4.25}$$

可见坐标算符 $\hat{x}$ 和动量的 x 分量算符 $\hat{p}_x$ 是不对易的,即$[\hat{x}\hat{p}_x]\neq 0$,不对易关系为

$$[\hat{x},\hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar \tag{2.4.26a}$$

同样

$$[\hat{y},\hat{p}_y] = \mathrm{i}\hbar \quad \text{以及} \quad [\hat{z},\hat{p}_z] = \mathrm{i}\hbar \tag{2.4.26b}$$

这就是说,动量的分量算符和其对应的坐标算符是不对易的.

用相同的方法可推得动量的分量算符和它不对应的坐标算符是对易的,即$[\hat{x},\hat{p}_y]=0$ 等 6 对. 各动量分量算符之间也是对易的,即$[\hat{p}_x,\hat{p}_y]=0$ 等 3 对.

算符的对易关系与力学量的测量有何联系? 由上面的讨论知道,处于本征态的一个微观体系,实验中测得的力学量的值,就是该力学量所对应算符的本征值. 这样力学量之间的关系也就可通过算符之间的关系反映出来:如果力学量 A 和 B

在体系的某一状态下同时有确定值，表明描写此状态的波函数就是算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数. 此时 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是相互对易的算符. 由于力学量是用厄米算符表示的，两个力学量能否同时确定就看两个力学量的算符之间的关系是对易还是不对易的.

可以证明两个算符具有共同的完全本征函数系，则这两个算符是对易的.

设 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ 是 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数系，则有

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad 及 \quad \hat{B}\psi_n = b_n\psi_n \quad (n=1,2,\cdots)$$

将 $\hat{A}$ 作用于 $\hat{B}\psi_n$：

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = \hat{A}b_n\psi_n = b_n\hat{A}\psi_n = b_n a_n\psi_n$$

将 $\hat{B}$ 作用于 $\hat{A}\psi_n$：

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n = \hat{B}a_n\psi_n = a_n\hat{B}\psi_n = a_n b_n\psi_n$$

两式相减得

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_n = 0 \tag{2.4.27}$$

因假设 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ 为完全本征函数系，则任一函数 ψ 可展开成

$$\psi = \sum_n c_n\psi_n \tag{2.4.28}$$

将$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$作用于上式两边，并利用式(2.4.27)，有

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = \sum_n c_n(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_n = 0$$

因 ψ 为任一函数，所以

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

$\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是对易算符. 证毕.

上述定理的逆定理也成立. 即若 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是对易算符，则它们有共同的本征函数系，而且这些本征函数构成完全系. 先写出 $\hat{A}$ 的本征值方程

$$V\psi_n = a_n\psi_n \tag{2.4.29}$$

再把 $\hat{B}$ 作用在方程两边并使用 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的对易性，可写出下式：

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{A}\psi_n = a_n\hat{B}\psi_n$$

只写出上式头尾两项

$$\hat{A}(\hat{B}\psi_n) = a_n(\hat{B}\psi_n)$$

可见函数 $\hat{B}\psi_n$ 也是算符 $\hat{A}$ 的本征函数，而且本征值也是 a_n. 我们考虑体系所处的状态是非简并的，即本征值 a_n 只属于一个本征函数，因此 ψ_n 和 $\hat{B}\psi_n$ 描写的是同一个状态. 它们之间只差一个常数因子. 如用 b_n 表示该因子，则有

$$\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n \tag{2.4.30}$$

式(2.4.28)和式(2.4.29)表明，ψ_n 是 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数. ψ_n 是算符 $\hat{A}$ 的全部本征函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ 组成的完全系中的任意一个，因此 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的共同本征函数也构成完全系. 这里讨论的是非简并情况，对于简并的本征函数，证明过程比较

复杂. 其结论是相同的.

这两个定理可推广到两个以上算符的情况. 如果一组算符有共同的本征函数系,而且这些本征函数组成完全系,则这组算符中的任何两个算符都是对易算符.

2.5 波函数的矢量表示

2.5.1 狄拉克符号的引入

前面已提到波函数的正交性. 函数的正交与矢量之间的正交有着密切的联系. 考虑两个正交矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$,其夹角为 θ. 这两个矢量的标积等于 0,即

$$\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} = ab\cos\theta = 0$$

如用 1,2,3 分别表示在三维空间 x, y, z 分量的角标. 两正交矢量的标积的另一个表达式是

$$\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 = 0$$

现在假定有一个 n 维空间,两矢量在这 n 维空间的标积可写为

$$\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} = \sum_{k=1}^{n} a_k b_k = 0$$

最后假定空间的维数增加到无限维,上式求和就要以积分代替

$$\int a(x) b(x) \mathrm{d}x = 0$$

这正是正交函数关系的表达式. 一个函数可看成一个在无限维空间中的抽象矢量. 这一无限维的连续空间称为希尔伯特空间(Hilbert space). 狄拉克(Dirac)把希尔伯特空间中对应于本征函数 ψ_n 的矢量用一个右矢 $|\rangle$(ket)表示为 $|n\rangle$. 函数 ψ_m 的复共轭函数 ψ_m^* 用左矢 $\langle|$(bra)表示为 $\langle m|$. 这两个函数乘积的积分相当于抽象矢量的标量积,可写成

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\tau = \langle m | \cdot | n \rangle \equiv \langle m | n \rangle$$

按这样的表示法,本征函数的正交归一性式(2.4.14)可以写成如下紧凑的形式:

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$$

算符的平均值表达式(2.4.23)和式(2.4.24)可分别表示成

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle n | \hat{A} | n \rangle \quad \text{和} \quad \langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle n | \hat{A} | n \rangle}{\langle n | n \rangle} \tag{2.5.1}$$

而算符 $\hat{A}$ 的矩阵元(下面要讨论)可以写成

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \mathrm{d}\tau = \langle m | \hat{A} | n \rangle \tag{2.5.2}$$

对于厄米算符的定义

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \mathrm{d}\tau = \int \psi_n (\hat{A} \psi_m)^* \mathrm{d}\tau$$

则可表示为

$$\langle m|\hat{A}|n\rangle=\langle n|\hat{A}|m\rangle^{*} \tag{2.5.3a}$$

算符 $\hat{A}$ 的伴随(adjoint)算符 $\hat{A}^{+}$定义为

$$\langle m|\hat{A}^{+}|n\rangle=\langle n|\hat{A}|m\rangle^{*} \tag{2.5.3b}$$

也就是说,算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{A}^{+}$的所有平均值彼此复数共轭,由式(2.5.3a)和式(2.5.3b)可见 $\hat{A}^{+}=\hat{A}$,因此厄米算符是自伴随(self-adjoint)算符.

左矢和右矢之间由伴随运算关系相联系:

$$\langle n|=\{|n\rangle\}^{+},\quad |n\rangle=\{\langle n|\}^{+}$$

对于函数,伴随关系等效于复数共轭关系.

2.5.2　态空间波函数的展开

通常的三维空间中的一个矢量 $\boldsymbol{R}$ 可用该矢量在三个坐标轴上的分矢量(投影)之和表示:

$$\boldsymbol{R}=R_x\hat{\boldsymbol{e}}_x+R_y\hat{\boldsymbol{e}}_y+R_z\hat{\boldsymbol{e}}_z$$

也就是说矢量 $\boldsymbol{R}$ 可以借助于一组基矢(单位矢量)$\hat{\boldsymbol{e}}_i$ 展开:

$$\boldsymbol{R}=\sum_i R_i\hat{\boldsymbol{e}}_i \tag{2.5.4}$$

基矢之间是相互正交的:

$$\hat{\boldsymbol{e}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_j=\delta_{ij}$$

用 $\hat{\boldsymbol{e}}_i$ 点乘(标量积)式(2.5.4)两边,得到矢量 $\boldsymbol{R}$ 在基矢 $\hat{\boldsymbol{e}}_i$ 方向的分量为

$$R_i=\boldsymbol{R}\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_i \tag{2.5.5}$$

从前面的讨论我们知道,微观体系的任一波函数 ψ 可以表成本征函数系$\{\psi_n(x)\}$的线性组合(态叠加原理)

$$\psi=\sum_n c_n\psi_n \tag{2.5.6}$$

波函数表示体系的状态,在希尔伯特空间用抽象矢量表示.对应于一个波函数的矢量称为态矢量.希尔伯特空间也因此称为态空间.比较式(2.5.4)和式(2.5.6),可以看到两式元素之间的对应关系:

$$\psi\rightarrow\boldsymbol{R},\quad c_n\rightarrow R_i,\quad \psi_n\rightarrow\hat{\boldsymbol{e}}_i$$

这样,本征函数系$\{\psi_n(x)\}$就可看成态空间的基矢$|\psi_n\rangle$,简写为$|n\rangle$;而任意波函数 ψ 就是该空间的一个态矢$|\psi\rangle$.式(2.5.6)可以写成基矢$|n\rangle$的展开式

$$|\psi\rangle=\sum_n c_n|n\rangle \tag{2.5.7}$$

用左矢$\langle n|$左乘上式两边,可得到展开系数(参见式(2.4.19))

$$\langle n|\psi\rangle=\sum_n c_n\langle n|n\rangle=c_n \tag{2.5.8}$$

式中,展开式系数 c_n 即为态矢$|\psi\rangle$在基矢$|n\rangle$上的分量,相当于式(2.5.4)中的 R_i

是矢量 $\boldsymbol{R}$ 在基矢 $\hat{\boldsymbol{e}}_i$ 方向的分量. ψ 的右矢 $|\psi\rangle$ 和左矢 $\langle\psi|$ 可分别写成列矩阵和行矩阵

$$|\psi\rangle=\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{和} \quad \langle\psi|=\{|\psi\rangle\}^+=(c_1^*, c_2^*, \cdots, c_n^*, \cdots)$$

两个矩阵之间的伴随关系包括两个操作:矩阵中全部元素取复数共轭并交换所有行和列,即转置共轭操作.

态矢 $|\psi\rangle$ 在所有基矢 $\{|n\rangle\}$ 上的分量 $\{c_n\}$ 构成了态矢 $|\psi\rangle$ 在 $\{|n\rangle\}$ 表象中的表示. 量子力学中状态的具体表达方式称为表象. 前面所提到的态矢实际上采用的是坐标表象,或简称 x 表象. 选取一个表象就相当于选择了某一个坐标系. 同一状态可以用不同表象中的波函数来表示.

现举一例说明态矢 $|\psi\rangle$ 在所有基矢 $\{|n\rangle\}$ 上的分量 $\{c_n\}$ 与 $|\psi\rangle$ 在描写微观体系时是完全等价的,二者表示的是体系的同一状态. 现考虑用一维无限深势阱中自由粒子归一化本征态波函数系(式(2.3.33)中的 $l=1$)

$$|n\rangle=\psi_n(x)=\sqrt{2}\sin(n\pi x) \quad (0\leqslant x\leqslant 1) \tag{2.5.9}$$

作为基矢,在区间 $0\leqslant x\leqslant 1$ 来展开作为态矢的一个归一化波函数

$$|\psi\rangle=\psi(x)=\frac{16}{3\sqrt{7}}\sin^5(\pi x) \quad (0\leqslant x\leqslant 1) \tag{2.5.10}$$

由式(2.5.8),即式(2.4.19)可算出展开系数为

$$c_1=\frac{10}{3\sqrt{14}}, c_2=0, c_3=-\frac{5}{3\sqrt{14}}, c_4=0, c_5=-\frac{1}{3\sqrt{14}}, \cdots$$

在此例的情况下,从 c_6 开始所有余下的系数均为 0. 注意到 $|c_1|^2+|c_3|^2+|c_5|^2=1$,这正是 2.4.3 节所提到的,任意波函数的本征函数(归一化的)展开式中全部系数模的平方之和等于 1.

波函数 ψ 的右矢 $|\psi\rangle$ 可写成列矩阵

$$|\psi\rangle=\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \dfrac{10}{3\sqrt{14}} \\ 0 \\ -\dfrac{5}{3\sqrt{14}} \\ 0 \\ -\dfrac{1}{3\sqrt{14}} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

波函数(2.5.10)的左矢$\langle\psi|$可写成行矩阵

$$\langle\psi| = \{|\psi\rangle\}^{+} = (c_1^*,\quad c_2^*,\quad \cdots,\quad c_n^*,\quad \cdots)$$
$$= \begin{pmatrix}\dfrac{10}{3\sqrt{14}} & 0 & -\dfrac{5}{3\sqrt{14}} & 0 & -\dfrac{1}{3\sqrt{14}} & \cdots\end{pmatrix}$$

最后,作为态矢的波函数被展开为

$$\psi(x) = \frac{16}{3\sqrt{7}}\sin^5(\pi x)$$
$$= \frac{10}{3\sqrt{14}}\sin(\pi x) - \frac{5}{3\sqrt{14}}\sin(3\pi x) - \frac{1}{3\sqrt{14}}\sin(5\pi x) \quad (0\leqslant x\leqslant 1)$$

(2.5.11)

原函数(式(2.5.10))与展开式(2.5.11)在区间 $0\leqslant x\leqslant 1$ 的曲线如图 2.5.1 所示. 两曲线完全重合,说明展开式中仅有的三项之和与原函数完全相同. 为了区分出两条曲线,其中一条使用黑点代替光滑曲线. 因此,展开式系数$\{c_n\}$(本例中只有三项)在表象$\{|n\rangle\}$中的表示与 ψ 描写了体系的同一状态.

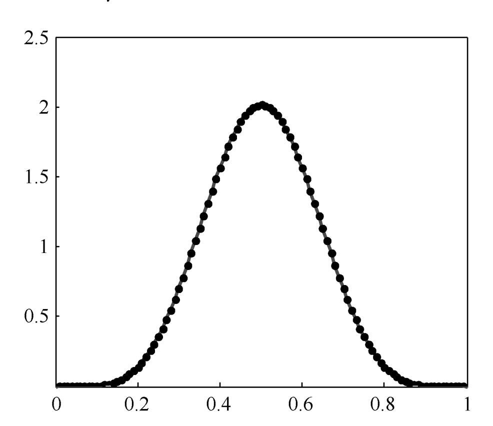


图 2.5.1　作为态矢的一个任意波函数 ψ 在区间 $0\leqslant x\leqslant 1$ 的本征函数展开式(2.5.11)与原函数(2.5.10)的曲线重合,二者描写的是体系的同一状态

根据定义,基矢$\{|n\rangle\}$可用矩阵表示为

$$|1\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\end{pmatrix},\ |2\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\\vdots\end{pmatrix},\ \cdots,\ |n\rangle = \begin{pmatrix}0\\\vdots\\1\\0\\\vdots\end{pmatrix} \leftarrow \text{第 } n \text{ 行}$$

或

$$\langle 1| = (1,0,0,\cdots),\ \langle 2| = (0,1,0,\cdots),\ \cdots,\ \langle n| = (0,\cdots,1,\cdots,0,\cdots),\ \cdots$$

基矢之间满足正交归一性

$$\langle m|n\rangle=\delta_{mn}$$

将 $c_n=\langle n|\psi\rangle$(式(2.5.8))代入式(2.5.7)得到

$$|\psi\rangle=\sum_n|n\rangle\langle n|\psi\rangle \tag{2.5.12}$$

式中,$|n\rangle\langle n|$也可以看成一个投影算符

$$P_n=|n\rangle\langle n| \tag{2.5.13}$$

因为它作用于任何矢量后,将该矢量转变成它在基矢$|n\rangle$上的分量. 例如

$$P_n|\psi\rangle=|n\rangle\langle n|\psi\rangle=c_n|n\rangle$$

$c_n|n\rangle$就是 ψ 在基矢$|n\rangle$方向的分矢量. 与通常的矢量类比,它相当于 $R_i\hat{\boldsymbol{e}}_i$ 是$\boldsymbol{R}$ 在基矢 $\hat{\boldsymbol{e}}_i$ 方向的分矢量;而 c_n 则是分矢量的模,这相当于 R_i 是$\boldsymbol{R}$ 在 $\hat{\boldsymbol{e}}_i$ 方向的投影长度.

式(2.5.12)中的

$$\sum_n|n\rangle\langle n|=1 \tag{2.5.14}$$

称为单位算符,表示基矢的封闭性关系,在量子力学运算中非常有用.

2.5.3 算符的矩阵表示

利用基矢的完全性,将单位算符$\sum\limits_m|m\rangle\langle m|$ 和$\sum\limits_n|n\rangle\langle n|$ 分别放在算符 $\hat{A}$ 两边:

$$\begin{aligned}\hat{A}&=\sum_m|m\rangle\langle m|\hat{A}\sum_n|n\rangle\langle n|\\&=\sum_{mn}|m\rangle\langle m|\hat{A}|n\rangle\langle n|=\sum_{mn}A_{mn}|m\rangle\langle n|\end{aligned}$$

式中,$A_{mn}=\langle m|\hat{A}|n\rangle$是求和式内每一项的系数,这样算符 $\hat{A}$ 可以写成矩阵的形式

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}A_{11}&A_{12}&A_{13}&\cdots\\A_{21}&A_{22}&A_{23}&\cdots\\A_{31}&A_{32}&A_{33}&\cdots\\\vdots&\vdots&\vdots&\end{pmatrix}$$

$\hat{A}$ 中的 $A_{mn}=\langle m|\hat{A}|n\rangle$为矩阵元(见式(2.5.1)). 矩阵元在量子力学中应用很广,例如,跃迁矩阵元反映了体系在光场作用下从量子态 n 到 m 的跃迁几率.

矩阵和矩阵元都取决于基矢的选择. 我们还是用式(2.5.9)的本征态波函数系作为基矢来举例说明.

$$|n\rangle=\psi_n(x)=\sqrt{2}\sin(n\pi x)\quad(0\leqslant x\leqslant 1)$$

在此基矢空间,坐标算符 $\hat{x}$ 的矩阵元 $x_{mn}=\langle m|\hat{x}|n\rangle$. 其前两个矩阵元 x_{11} 和 x_{12} 的算式与结果如下:

$$x_{11}=\langle 1|\hat{x}|1\rangle=2\int_0^1 x\sin(\pi x)\sin(\pi x)\mathrm{d}x=\frac{1}{2}$$

$$x_{12}=\langle 1|\hat{x}|2\rangle=2\int_0^1 x\sin(\pi x)\sin(2\pi x)\mathrm{d}x=-\frac{16}{9\pi^2}$$

$\hat{x}$ 的矩阵表示为

$$\hat{x}=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{16}{9\pi^2} & 0 & -\frac{32}{225\pi^2} & \cdots \\ -\frac{16}{9\pi^2} & \frac{1}{2} & -\frac{48}{25\pi^2} & 0 & \cdots \\ 0 & -\frac{48}{25\pi^2} & \frac{1}{2} & -\frac{96}{49\pi^2} & \cdots \\ -\frac{32}{225\pi^2} & 0 & -\frac{96}{49\pi^2} & \frac{1}{2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}$$

2.6　角　动　量

角动量是描述物体的位置和动量之间关系的物理量. 角动量矢量 $\boldsymbol{L}$ 通常写成位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 和动量 $\boldsymbol{p}$ 的叉乘(矢量积)

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} \tag{2.6.1}$$

还可以写成

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}=\boldsymbol{r}\times\mu\boldsymbol{v}=\mu r^2\boldsymbol{\omega}=I\boldsymbol{\omega} \tag{2.6.2}$$

式中, $I=\mu r^2$ 称为转动惯量(或称惯性矩); μ 是物体的质量; $\boldsymbol{\omega}$ 是角速度矢量. 在不受非零合外力矩作用时,角动量是守恒的. 角动量是否守恒与动量是否守恒没有直接的关系.

下面我们用几个例子讨论量子力学中角动量量子化问题.

2.6.1　角动量量子化

1. 圆环上运动的粒子

一维势阱中的自由粒子被限制在势阱宽度内运动. 其参考坐标是 x 轴. 现在考虑一个在半径为 R 的光滑圆环上运动的自由粒子,可以选择圆环上的弧长 l 所对应的角度 $\phi=l/R$ 来描写粒子的位置. 将弧长 l 作为变量的薛定谔方程就是

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi(l)}{\mathrm{d}l^2}=E\psi(l)$$

将角度关系 $l=R\phi$ 代入上述方程就得到圆环上运动粒子的薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\mathrm{d}^2\psi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}=E\psi(\phi) \tag{2.6.3}$$

质量为 μ 的粒子在环上运动的动能可写为

$$E=\frac{L_z^2}{2I}$$

式中，$I=\mu r^2$ 就是粒子在环上运动的转动惯量；L_z 是角动量的 z 分量. 如果 x-y 坐标选在圆环平面上，由式(2.6.1)可知，角动量 $\boldsymbol{L}$ 指向 z 方向，因此 $\boldsymbol{L}$ 在 x 和 y 的分量为 0. 由方程(2.6.3)及式(2.4.2)三个分量的动量算符可知，z 分量角动量算符应为

$$L_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{2.6.4}$$

该关系式可由式(2.6.1)的角动量分量 $\hat{L}_2=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$利用直角坐标$(x,y,z)$和球坐标$(r,\theta,\phi)$之间的变换关系 $x=r\sin\theta\cos\phi$，$y=r\sin\theta\sin\phi$，$z=r\cos\theta$得到.

设

$$m^2=\frac{2\mu R^2E}{\hbar^2} \tag{2.6.5}$$

方程(2.6.3)简化成更紧凑的形式

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}+m^2\psi(\phi)=0 \tag{2.6.6}$$

该方程可能的解是

$$\psi(\phi)=C\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}m\phi}$$

要有物理意义，波函数必须是单值的. 粒子在环上转一圈，即转过 2π 角度，回到原点. 所以

$$\psi(\phi+2\pi)=\psi(\phi)$$

因此

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}m(\phi+2\pi)}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

这就要求 m 是整数 $m=\pm1,\pm2,\cdots$. 由式(2.6.5)，得到量子化的能量值

$$E_m=m^2\frac{\hbar^2}{2I} \tag{2.6.7}$$

可见，方程(2.6.6)的解 $\psi(\phi)=C\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}m\phi}$ 中的 m 和 $-m$ 是线性无关的，因此两个都是方程的解. 而且从式(2.6.7)看到，能量本征值除了 E_0 以外，都是二重简并的($\pm m$ 的两个态能量相同). 本征函数可以写成

$$\psi(\phi)=C\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\quad(m=\pm1,\pm2,\cdots)$$

归一化的本征函数是

$$\psi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{2.6.8}$$

由式(2.6.4)和式(2.6.8)，得到角动量 z 分量 L_z 的本征方程

$$\hat{L}_z\psi_m=m\hbar\psi_m \quad (m=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{2.6.9}$$

因此 $m\hbar$ 就是角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征值. 此式说明，轨道角动量的分量必须是 $\hbar$ 的整数倍. 这是量子力学的一个重要的基本结论. 例如，从这一结果可以推导出玻尔的氢原子理论. 这里顺便提及的是，某些微观粒子具有自旋的内禀性质，自旋角动量以 $\hbar/2$ 的倍数出现.

2. 球面上运动的粒子

一个在球面上运动的粒子，其角动量有三个分量. 对于这类球对称问题，使用球坐标来处理最为方便. 三维空间中任意一点的位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 可用三个角度坐标 r，θ，ϕ 表示(图 2.6.1)，它们与直角坐标的关系是

$$x=r\sin\theta\cos\phi$$
$$y=r\sin\theta\sin\phi$$
$$z=r\cos\theta$$

式中，$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$是该点到原点的距离. 球极坐标的体积元 $\mathrm{d}\tau$ 表示为

$$\mathrm{d}\tau=r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \quad (0\leqslant r\leqslant\infty,0\leqslant\theta\leqslant\pi,0\leqslant\phi\leqslant2\pi)$$

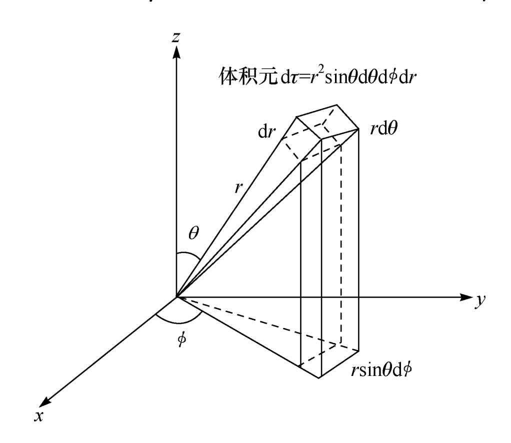


图 2.6.1　球极坐标中的角度关系和体积元

在求解球坐标薛定谔方程时还需要用到拉普拉斯算符

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{2.6.10}$$

现设粒子质量为 μ，球的半径为 R. 因粒子被约束在球面上运动，所以其位置只需两个角度变量 θ，ϕ 就可以确定. 这样薛定谔方程可以写成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\mathrm{Y}(\theta,\phi)=E\mathrm{Y}(\theta,\phi) \tag{2.6.11}$$

在球坐标下的波函数通常都写成传统的形式 $\mathrm{Y}(\theta,\varphi)$，称为球谐函数. 此处拉普拉斯算符中的 r 是球的半径 R（常数），第一项不需考虑. 所以方程（2.6.11）可写成

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\mathrm{Y}(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\mathrm{Y}(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}=-\lambda\mathrm{Y}(\theta,\phi)\tag{2.6.12}$$

式中

$$\lambda=\frac{2\mu R^2E}{\hbar^2}=\frac{2IE}{\hbar^2}\tag{2.6.13}$$

注意方程（2.6.12）是可以进行变量分离的. 因此 $\mathrm{Y}(\theta,\phi)$ 可以写成变量分别是 θ,ϕ 的两个函数的乘积：

$$\mathrm{Y}(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)\tag{2.6.14}$$

将此式代入方程（2.6.12），并在两边乘以 $\dfrac{\sin^2\theta}{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}$，经过整理得到

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right)+\lambda\sin^2(\theta)=-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}\tag{2.6.15}$$

方程两边只分别与 θ,ϕ 有关，要使上式成立，两边必须同等于一个常数. 如令这一常数为 m^2，就得到两个方程：

（1）
$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}+m^2\Phi(\phi)=0\tag{2.6.16}$$

（2）
$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta(\theta)}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta(\theta)=0\tag{2.6.17}$$

方程（2.6.16）与方程（2.6.6）相同，其解为

$$\Phi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots)\tag{2.6.18}$$

方程（2.6.17）的求解过程比较复杂，我们在这里只给出结果. 其正交归一化波函数为

$$\Theta_{lm}(\theta)=\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\tag{2.6.19}$$

式中，$\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)$ 是缔合勒让德多项式，它与勒让德多项式 $\mathrm{P}_l(\cos\theta)$ 的关系是

$$\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)=(1-\cos^2\theta)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}\mathrm{P}_l(\cos\theta)\tag{2.6.20}$$

而勒让德多项式定义为

$$P_l(\cos\theta)=\frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}x^l}(1-\cos^2\theta)^l\tag{2.6.21}$$

在解本征方程时，由于边界条件的限制，所得到的这一波函数解中的两个参数 λ 和 m 只能按下面的条件取值：

$$\lambda=l(l+1)\quad(l=0,1,2,\cdots)\tag{2.6.22}$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \tag{2.6.23}$$

对应于一个 l 值，m 取 $2l+1$ 个值. 将式(2.6.22)的取值条件代入式(2.6.13)得到量子化的能量值

$$E_l=\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) \tag{2.6.24}$$

由于能量与第二个量子数 m 无关，由式(2.6.23)的量子化条件可知，对应于上述能量的能级是 $2l+1$ 重简并的. 例如，当 $l=2$ 时，$m=0,\pm1,\pm2$，m 共取 5 个值，即能量为 $E_2=\frac{3\hbar^2}{I}$ 的能级是 5 重简并的. 量子数 l,m 分别称为角量子数和磁量子数.

考虑到量子数 l,m，方程(2.6.12)的球谐函数解可写成

$$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi(\phi)$$

球谐函数满足下列正交归一化积分关系式：

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{Y}_{l'm'}^{*}(\theta,\phi)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{2.6.25}$$

表 2.6.1 列出了几个具体形式的勒让德多项式和球谐函数.

表 2.6.1　几个勒让德多项式和球谐函数的具体表达式

勒让德多项式	球谐函数
$\mathrm{P}_0=1$	$\mathrm{Y}_{00}=\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
$\mathrm{P}_1=\cos\theta$	$\mathrm{Y}_{10}=\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
$\mathrm{P}_2=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$	$\mathrm{Y}_{1\pm1}=\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$
$\mathrm{P}_3=\frac{1}{2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$	$\mathrm{Y}_{20}=\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$
$\mathrm{P}_4=\frac{1}{8}(35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3)$	$\mathrm{Y}_{2\pm1}=\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$
$\mathrm{P}_5=\frac{1}{8}(63\cos^5\theta-70\cos^3\theta+15)$	$\mathrm{Y}_{2\pm2}=\mp\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\mathrm{e}^{\pm2\mathrm{i}\phi}$

3. 角动量空间量子化

在三维空间，能量 E 与角动量 L 的关系式为

$$E=\frac{L^2}{2I} \tag{2.6.26}$$

将上式代入方程(2.6.13)得到

$$\lambda=\frac{L^2}{\hbar^2} \tag{2.6.27}$$

再将此式代入方程(2.6.12)，即可看出角动量平方算符是

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{2.6.28}$$

将式(2.6.22)代入式(2.6.27)，则有

$$L^2=l(l+1)\hbar^2 \quad (l=0,1,2,\cdots) \tag{2.6.29}$$

由此可见，L^2 的本征值只能取 $0,2\hbar^2,6\hbar^2,\cdots$一系列分立值. 由式(2.6.28)得到角动量量子化值

$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (l=0,1,2,\cdots) \tag{2.6.30}$$

需指出角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 和角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 是共同本征函数，即

$$\hat{L}^2\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)=l(l+1)\hbar^2\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi) \tag{2.6.31a}$$

$$\hat{L}_z\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)=m\hbar^2\mathrm{Y}_{bm}(\theta,\phi) \tag{2.6.31b}$$

或写成

$$L^2|l,m\rangle=\hbar^2 l(l+1)|l,m\rangle$$

$$L_z|l,m\rangle=\hbar m|l,m\rangle$$

球谐函数

$$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)=\langle\theta,\phi|l,m\rangle$$

算符 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 是对易的，即$[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$，但 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)$不是 $\hat{L}_x$ 或 $\hat{L}_y$ 的本征函数.

角动量及其分量的量子力学特性可以用矢量模型加以说明. 图 2.6.2 绘出了 $l=2$的角动量矢量图. 由图可见，当 $l=2$ 时，角动量矢量在空间有 5 个允许的方向，也就是在 z 方向的 5 个分量有确定值，即 $\hat{L}_x$ 的本征值. 角动量矢量的这一特性称为空间量子化. 在 x 和 y 方向，角动量分量没有确定值. 现对对矢量图作一些说明：

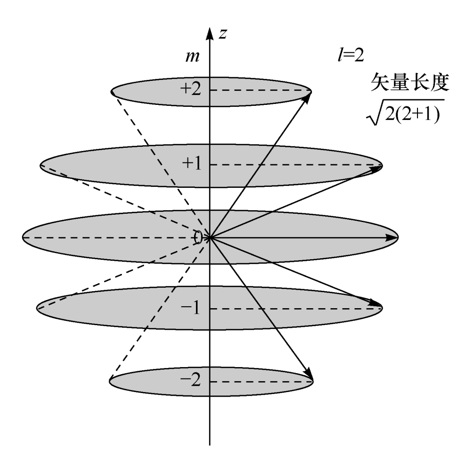


图 2.6.2　角动量空间量子化

角动量矢量在空间的取向只有某些方向是允许的. 在选定 z 轴作为量子化轴时，在 z 方向的角动量分量有确定值，而在 x 和 y 方向的分量没有确定值. 此处 $l=2,m=-2,-1,0,+1,+2$. 角动量矢量在空间有 5 个允许的方向

(1) 矢量的长度为$\sqrt{l(l+1)}$,与 z 轴夹角由

$$\cos\theta=\frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$$

关系式确定.图中对应于每一个 m 值绘出的一个矢量与 z 轴的夹角是固定不变的(在 $l=2$ 的情况,对应于 $m=2$ 和 $m=1$ 的矢量与 z 轴的夹角分别是65.9°和63.3°).所以每一个矢量在空间的全部可能位置形成一个圆锥面.也就是说角动量在 z 方向的分量 L_z 有确定值.

(2) 因为 x 和 y 方向角动量分量 L_x 和 L_y 没有确定值,所以图中的矢量在圆锥面上的位置是不确定的.

(3) 基于同样的理由,矢量不可落在 z 轴上,否则 L_x 和 L_y 就有一个等于零的确定值了.这也说明了微观粒子不可能在一个平面上运动.角动量的大小$\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 大于任何分量的最大值 $l\hbar$(除非 $l=0$),这一事实也可说明这一点.

2.6.2　单电子原子

前面通过几个例子,说明了求解薛定谔方程的方法,了解了能量、角动量等物理量在微观体系中的量子化特性.现在我们用上述内容处理一个最简单的情况,即单电子原子体系,如氢原子或类氢离子.通过求解薛定谔方程得到其波函数和能级,不仅可以定量说明氢原子光谱的规律,而且是研究复杂原子或分子体系的基础.

1. 氢原子及类氢离子的波函数

氢原子或类氢离子只有一个电子 e,核电荷为 Ze(氢原子的 $Z=1$).距离原子核 r 的电子势能为

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

式中,Z 是原子序数;ε_0 是真空中的介电常数.由 2.4.1 节的讨论可知,系统的哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2.6.32}$$

体系的动能应包括原子核和电子两部分的动能.此处 μ 是电子的约化(或折合)质量 $\mu=\frac{mM}{n+M}$,其中 m 和 M 分别是电子和原子核的质量.使用了约化质量,两个质点体系的动能就约化为电子相对于原子核中心运动的动能.因此在哈密顿算符(2.6.32)中只需考虑电子的动能.因电子的质量远小于原子核的质量,故其约化质量 μ 实际上就是电子的质量 m_e.这样定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi=E\psi$ 可以写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi=E\psi \tag{2.6.33}$$

体系是中心对称的,与 2.6.2 节处理球面上的粒子运动相比,只多了一个势能项.用同样的方法,在球坐标系中薛定谔方程(2.6.33)就有如下形式(参考拉普拉斯算符球坐标展开式(2.6.10)):

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0 \tag{2.6.34}$$

方程(2.6.34)可以进行变量分离,因此 $\psi(r,\theta,\phi)$ 可写成一个 r 的函数和球谐函数的乘积:

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)$$

将此方程代入式(2.6.34),参考角动量平方算符 $\hat{L}^2$(2.6.28)并利用 $\hat{L}^2$ 的本征值方程(2.6.31)

$$\hat{L}^2\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)=l(l+1)\hbar^2\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)$$

可以得到径向常微分方程

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)r^2=l(l+1) \tag{2.6.35}$$

这个方程的求解过程相当冗长,这里只给出有关结果.在计算过程中,能量 E 必须等于某些特定值,函数 $R(r)$ 才会有限.也就是说,只有这些状态才有物理意义.在 $E<0$ 的范围,E 只能按下式取值:

$$E_n=-\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}=\frac{13.6\mathrm{eV}}{n^2}\quad(n=1,2,3,\cdots) \tag{2.6.36}$$

式中,n 只能取正整数,说明了分立的能量值.n 称为主量子数.方程(2.6.35)中的 l 在能量公式(2.6.36)中没有出现,但与 n 之间有一个限定的取值关系,$n\geqslant l+1$,即 $l=0,1,2,\cdots,n-1$.在解方程(2.6.35)的过程中,需要使用 n 和 l 的这一取值关系,最后得到的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 是

$$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l \mathrm{e}^{-\frac{Z}{na_0}r}\mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right)$$

式中,$\mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right)$ 是缔合拉盖尔(Laguerre)多项式;a_0 是玻尔半径

$$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}=0.529\times10^{-10}\mathrm{m}=0.529\text{Å}$$

表 2.6.2 列出了几个径向波函数 $R_{nl}(r)$ 的具体形式.按照光谱学的习惯,$l=0,1,2,3\cdots$ 状态分别以字母 s,p,d,f,…表示.用 n 和 l 的结合 nl 表示电子态.如 $n=1,l=0$ 的状态是氢原子的基态,用 1s 表示,$n=2,l=0$ 和 1 的两个态分别以 2s 和 2p 表示,……

表 2.6.2　几个径向波函数 $R_{nl}(r)$

n	l	光谱学符号	径向波函数 $R_{nl}(r)$
1	0	1s	$R_{10}(r)=2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$
2	0	2s	$R_{20}(r)=2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-Zr/(2a_0)}$
	1	2p	$R_{21}(r)=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/(2a_0)}$
3	0	3s	$R_{30}(r)=2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left[1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2}{3}\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]e^{-Zr/(3a_0)}$
	1	3p	$R_{31}(r)=\frac{4\sqrt{2}}{9}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right)e^{-Zr/(3a_0)}$
	2	3d	$R_{32}(r)=\frac{2}{27}\sqrt{\frac{2}{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2e^{-Zr/(3a_0)}$

波函数与角度相关的部分，即球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$已经在前面讨论过了，所有结果对于氢原子或类氢离子都是适用的. 氢原子的完整波函数表示为

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$
$$=\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l e^{-\frac{Z}{na_0}r}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0}r\right)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

其中的三个量子数及其取值关系如下：

主量子数　$n=1,2,3,\cdots$

角量子数　$l=0,1,2,\cdots,n-1$

磁量子数　$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$

主量子数 n 确定系统的能量(式(2.6.36))，角量子数 l 确定角动量平方

$$L^2=l(l+1)\hbar^2$$

磁量子数 m 确定角动量的 z 分量

$$L_z=m\hbar$$

由式(2.6.36)可见，能量只取决于量子数 n，但对于同一个 n 值，有多个 l 和 m 的可能值确定了体系的不同状态(或波函数)，因此能级是多重简并的. 具体地说，对应于一个 n 值，就有 n 个不同的可能值 l，而每一个 l 值又有 $2l+1$ 个可能的 m 值. 这样具有相同能量的总状态数(即简并度)为 n^2. 氢原子或类氢离子的 n^2 重简并度是由球对称的势能 $V(r)\propto-\frac{1}{r}$引起的. 能量与 l,m 无关. 当系统的对称性遭到破坏时，简并就会解除. 下面我们就要讨论，在磁场作用下，势能的球对称性被破坏，能量还将依赖于 m 值，简并消失，能级出现分裂的现象. 另外，如在多电子原子的情况，由于各电子之间的相互作用，势能将不再是球对称性形式，能量将同时由

n 和 l 确定. 简并度降低,如碱金属原子的能级是 $2l+1$ 重简并.

2. 几率分布

现在我们讨论几率密度分布. 如上所述,氢原子或类氢离子的波函数

$$\psi(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

是含有三个坐标 r,θ,ϕ,不可能在三维空间绘出几率的分布情况,但它是一个径向波函数和一个角度波函数的乘积,因此我们可以分别考察径向分布和角度分布. 对于径向分布,$|R_{nl}(r)|^2$ 表示在距离原子核 r 点附近单位体积元内发现电子的几率. 半径为 r,厚度为 $\mathrm{d}r$ 的球壳的体积是 $4\pi r^2\mathrm{d}r$. 因此在这一球壳内发现电子的几率就是

$$\mathrm{P}_{nl}(r)\mathrm{d}r=4\pi r^2|R_{nl}(r)|^2\mathrm{d}r$$

式中,$\mathrm{P}_{nl}(r)=4\pi r^2\ |R_{nl}(r)|^2$ 是径向几率密度分布,即径向单位长度内发现电子的几率. 图 2.6.3 绘出了表 2.6.2 中列出的 6 个径向玻函数 $R_{nl}(r)$. 横坐标以玻尔半径 a_0 为单位,纵坐标只显示几率密度分布的相对变化. 由图可见,电子在核外很大的区域都有可能被发现. 我们在前面已提到,量子力学所描绘的微观粒子没有确定的轨道. 这里清楚地说明了原子中的电子没有运动轨道. 只能以空间出现的几率分布来描述. 另外,注意在 $l=n-1$ 的三条曲线,即 $n=1,l=0$(1s 态),$n=2,l=1$(2p 态)和 $n=3,l=2$(3d 态)的情况,从 $0\to\infty$ 的整个区域只有一个峰值,位于 $r=a_0,4a_0$ 和 $9a_0$ 处,即 n^2a_0. 对于 1s 态,径向几率最大值的半径就是玻尔的氢原子轨道半径.

现在我们来看几率密度分布的角度相关性. 波函数中的球谐函数的平方描绘了几率密度在空间的角度变化关系:

$$\begin{aligned}|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2&=\Theta_{lm}^*(\theta)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m^*(\phi)\Phi_m(\phi)\\&=\Theta_{lm}^*(\theta)\Theta_{lm}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\\&=\frac{1}{2\pi}|\Theta_{lm}(\theta)|^2\end{aligned}$$

由此可见,几率密度在三维空间的分布与方位角 ϕ(参阅图 2.6.1)无关,只取决于径向距离 r(上面已讨论)和俯仰角 θ. $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$ 在几率密度的空间分布中对 $|R_{lm}(r)|^2$ 起了调制因子的作用.

用极坐标可以清楚地显示 $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$ 随 θ 角的变化情况,如图 2.6.4 所示. 图中的原点(即原子核的位置)$r=0$. 方向为 θ 角的直线与曲线的交点到原点的距离等于 $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$. 图中的曲线是包含 z 轴的剖面图,绕 z 轴旋转360°后所形成的曲面就是三维角分布. 对应于角度 θ 和 ϕ 的曲面上的一点到原点的距离就等于 $|\Theta_{lm}(\theta)|^2\cdot|\Phi_m(\phi)|^2$. 图 2.6.5 绘出了 $l=0,m=0,l=1,m=0,\pm1$,以及 $l=2$,

$m=0,\pm1,\pm2$ 几率密度的角度关系. 其中 $l,+m$ 和 $l,-m$ 的两个态具有完全相同的角分布,只用一个图表示.

图 2.6.3　氢原子及类氢离子电子的径向几率分布(径向电荷密度分布)$P_{nl}(r)=4\pi r^2\ |R_{nl}(r)|^2$

图中 $l=n-1$ 的三个曲线峰值(竖直虚线)分别位于 $r=a_0,4a_0$ 和 $9a_0$ 处

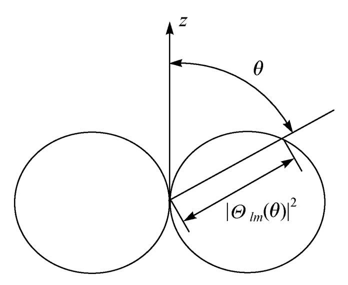


图 2.6.4　氢原子电子的几率密度角分布的极坐标图

方向为 θ 角的直线与曲线的交点到原点的距离等于 $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$. 角分布是 z 轴对称的,曲线绕 z 轴旋转所形成的曲面表示了三维空间的角分布. 此图显示几率密度在 z 轴方向最小,在垂直于 z 轴的方向最大

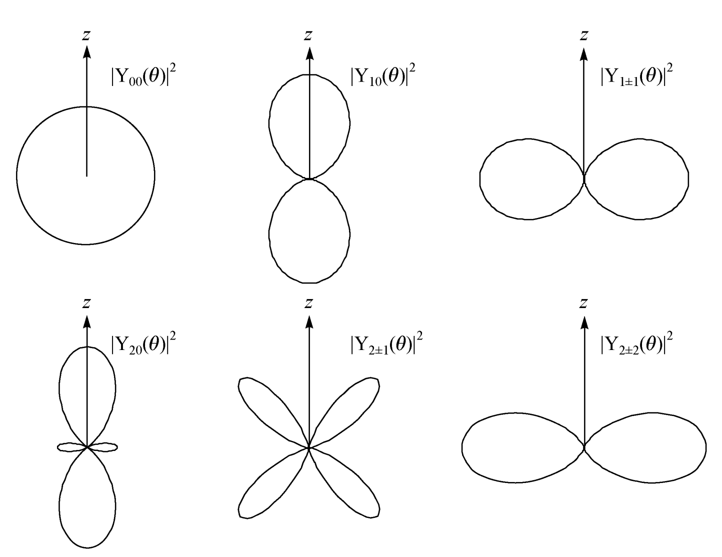


图 2.6.5　氢原子 s,p,d 态电子的几率密度角分布 $|Y_{l\pm m}(\theta)|^2$

图中 $l,+m$ 和 $l,-m$ 的两个态具有完全相同的角分布

2.6.3　正常塞曼效应

空间量子化的存在,可以在实验上得到证实.最简单的方法是把置于磁场中的原子,在受到激发后测量原子能级的变化.现在我们讨论角动量的空间量子化是如何影响到原子能级的.

按照经典电磁理论,一个带有电量 q 和角动量矢量 $\boldsymbol{L}$ 的运动电荷具有一个正比于 $\boldsymbol{L}$ 的磁偶极矩(简称磁矩)

$$\boldsymbol{\mu}=\frac{q}{2m_q}\boldsymbol{L} \tag{2.6.37a}$$

式中,m_q 是电荷的质量.如果是负电荷,磁偶极矩矢量和角动量矢量方向相反,上式要加一负号.如用电子电荷 $-e$ 代替 q,就得到电子的磁矩

$$\boldsymbol{\mu}=-\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{L} \tag{2.6.37b}$$

微观粒子用波函数描述其运动状态,但如上所述,量子力学所描述的粒子仍然具有角动量,因此也必有磁矩,磁矩与角动量的关系式(2.6.37)将二者的空间量子化联系在一起.用量子化的角动量代入式(2.6.37b)后,得到量子化的磁矩表达式

$$\mu=\frac{e}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{l(l+1)}\mu_B \quad (l=0,1,2,\cdots) \tag{2.6.38}$$

及其在 z 方向的分量

$$\mu_z=\frac{e}{2m_e}L_z=\frac{e}{2m_e}m\hbar=m\mu_B \quad (m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l) \tag{2.6.39}$$

上式磁矩仅取数值,略去了负号. μ_B 称为玻尔磁子

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24}\ \mathrm{A \cdot m^2}(\text{或 J/T})$$

用作磁矩的最小自然单位,也是物理学基本常数之一. 在有磁场存在的情况下,运动电荷的磁矩在磁场作用下,系统能量有所增减. 如果设定无磁场时的能量为 E_n,在磁场存在的情况下,由于轨道磁矩的空间量子化,其能量为

$$E = E_n + \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = E_n + \mu_z B = E_n + m\mu_B B \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l) \tag{2.6.40}$$

式中,$\boldsymbol{B}$ 是磁通密度矢量,磁场方向选择为 z 方向;μ_z 是磁矩在 z 方向的分量. 由此可见,在没有磁场时,对于同一个量子数 l,只有一个能量值 E_n,能级是 $2l+1$ 重简并的. 而在磁场存在的情况下,一个能级被分裂成不同能量的 $2l+1$ 个能级. 两相邻能级之间的能量间隔是 $\mu_B B$. 由此可见,磁场消除了简并. 例如,处于 2p 态($l=1$)的氢原子在磁场作用下分裂成三个能级. 所记录的光谱由一条谱线分裂成三条谱线,常称为塞曼三重线. 如图 2.6.6 所示. 这种现象称为塞曼效应(Zeeman effect). 需要指出的是,此处未考虑电子自旋的影响,属于正常塞曼效应. 正常塞曼效应只是由轨道磁矩与磁场相互作用而引起的. 而大多数原子,在磁场中由于自旋轨道相互作用而出现更为复杂的谱线分裂现象,被称为反常塞曼效应.

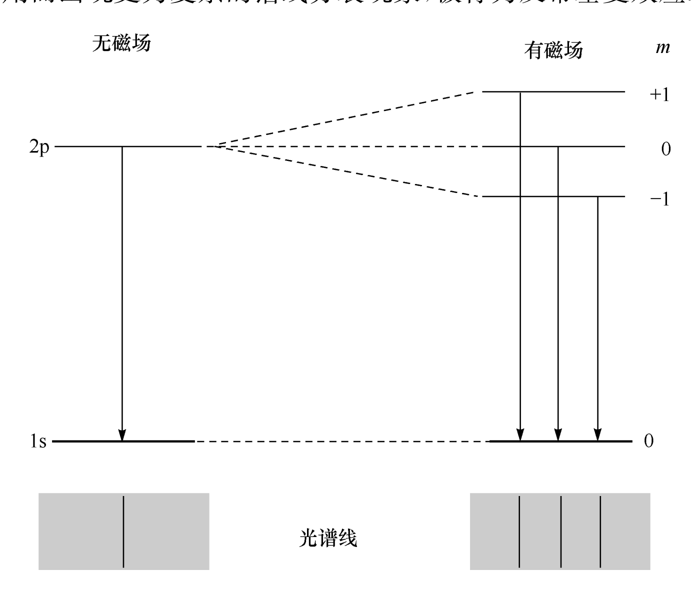


图 2.6.6　正常塞曼效应引起的原子能级分裂

最后补充一点,我们看到量子数 l 是与轨道角动量相联系的,因此 l 称为角动量量子数(或简称角量子数);而 m 是与轨道磁矩空间量子化相联系的,故称为磁量子数.

2.6.4 电子自旋

1. 电子自旋的假设及自旋角动量

如果用足够高分辨率的光谱仪器观察塞曼三重线，对应于 $m=\pm1$ 的两条谱线，实际上是由更为靠近的两条谱线组成的. 这与由式(2.6.40)所确定的三个能级($l=1$)不符. 这一现象也在多电子原子的光谱中发现，如碱金属原子的双线结构. 这说明，仅靠轨道磁矩对光谱线分裂的解释是不够完全的. 在没有外场情况下，量子数 n,l 已可完全确定原子的状态和能级. 因此这种双线的光谱结构一定与原子内部某种其他运动有关. 1925 年，乌伦贝克(Uhlenbeck)和哥德斯密特(Goudsmit)提出电子具有自旋的假设，其自旋角动量的空间量子化性质完全可以类比于轨道角动量.

类似于轨道角动量 L 和 L_z，自旋角动量 S 及其在 z 轴上的分量 S_z 可分别表示为

$$S=\sqrt{s(s+1)}\hbar \tag{2.6.41}$$

$$S_z=m_s\hbar \quad (m_s=-s,-s+1,\cdots,+s) \tag{2.6.42}$$

两个自旋角动量量子数 s 和 m_s 分别对应于两个轨道角动量量子数 l 和 m，但电子的自旋角动量量子数只能取一个值 $s=+\frac{1}{2}$. 因此自旋磁量子数只可有两个值 $m_s=\pm\frac{1}{2}$. 这样自旋角动量矢量只能取两个方向，其长度和 z 轴上的投影分别为

$$S=\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \tag{2.6.43}$$

$$S_z=\pm\frac{1}{2}\hbar \tag{2.6.44}$$

相应于轨道角动量算符 $\hat{L}$ 和 $\hat{L}_z$，自旋角动量算符是 $\hat{S}$ 和 $\hat{S}_z$.

自旋算符 $\hat{S}^2$ 及 $\hat{S}_z$ 只有两个本征函数 α 和 β. $\hat{S}_z$ 的本征方程表为

$$\hat{S}_z\alpha=\frac{1}{2}\hbar\alpha \tag{2.6.45a}$$

$$\hat{S}_z\beta=\frac{1}{2}\hbar\beta \tag{2.6.45b}$$

$\hat{S}^2$ 的本征方程为

$$\hat{S}^2\alpha=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha=\frac{3}{4}\hbar^2\alpha \tag{2.6.46a}$$

$$\hat{S}^2\beta=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta=\frac{3}{4}\hbar^2\beta \tag{2.6.46b}$$

2. 施特恩-格拉赫实验

电子的自旋磁矩也会与其轨道运动(量子力学描述的电子运动没有确定的轨道,这里只是延用了习惯上的叙述方法)产生的磁场相互作用,使得在无外场的情况下产生能级分裂.这就解释了光谱线的精细结构的来源.

电子自旋和自旋磁矩大小的最直接的实验演示(图 2.6.7)是由施特恩(Stern)和格拉赫(Gerlach)完成的.他们使碱金属原子束通过一个非均匀磁场后,一束分开成两束.因为碱金属原子只有一个价电子在 s 轨道(即 $l=0$),其轨道磁矩等于零,而所有其他电子的轨道和自旋磁矩都相互抵消了,所以该电子的自旋角动量就是原子磁矩的主要贡献者.实验显示所有碱金属的原子束都是沿着磁场南北极分裂为强度相等的两束,且上下偏转的距离也是相等的.这就说明了自旋磁矩只有两个取向,并且量值相等、符号相反.实验进一步确定原子磁矩在 z 方向(连接于南北磁极的方向)的分量是 $1\mu_B$(玻尔磁子).因此实验结果直接验证了电子自旋的假设.实际上施特恩和格拉赫在乌伦贝克和哥德斯密特提出电子自旋的假设之前已经用银原子束做了这个实验(1921 年),观察到原子束通过磁场后被分开成两束.这与经典理论预想结果完全不符,当时无法解释这一现象.

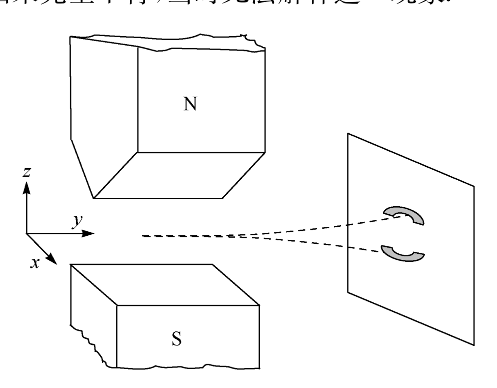


图 2.6.7　施特恩-格拉赫实验

2.6.5　角动量耦合

1. 总角动量

量子力学中的角动量相加类似于经典力学中的矢量和.例如,几个电子的轨道角动量之和为

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{L}_1+\boldsymbol{L}_2+\cdots$$

它们的自旋角动量之和为

$$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2+\cdots$$

对于一般情况，两个角动量相加表示为

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$$

合成角动量的大小 j 的范围是

$$|j_1-j_2|\leqslant j\leqslant j_1+j_2 \tag{2.6.47}$$

在 z 方向的分量为

$$m_j=m_{j1}\pm m_{j2} \tag{2.6.48}$$

与 $\boldsymbol{L}$，$\boldsymbol{S}$ 类似，$\boldsymbol{J}$ 的值可写为

$$J=\sqrt{j(j+1)}\hbar \tag{2.6.49}$$

轨道角动量和自旋角动量相加后的总角动量通常用 $\boldsymbol{J}$ 表示为

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$$

其数值范围是

$$|l-s|\leqslant j\leqslant l+s \tag{2.6.50}$$

由于电子的自旋角动量量子数只能取一个值 $s=+\frac{1}{2}$，所以，当 $l=0$ 时，j 只有一个值：

$$j=\frac{1}{2}$$

对于 $l>0$ 的其他值，j 只可取两个值：

$$j=l+\frac{1}{2},\quad j=l-\frac{1}{2}$$

同样，$\boldsymbol{J}$ 在 z 轴上的分量为

$$J_z=m_j\hbar\quad(m_j=-j,-j+1,\cdots,j-1,j) \tag{2.6.51}$$

式中，$m_j=m+m_s$.

2. LS 耦合与 jj 耦合

对于一个多电子原子，每一个电子都有自己的自旋角动量 $\boldsymbol{S}_i$ 和轨道角动量 $\boldsymbol{L}_i$. 如何计算全部电子的总角动量，有两种耦合方式需要考虑，即 LS 耦合与 jj 耦合.

先讨论 LS 耦合. 首先将各个电子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}_i$ 和自旋角动量 $\boldsymbol{S}_i$ 分别相加，即

$$\boldsymbol{L}=\sum_i \boldsymbol{L}_i$$

$$\boldsymbol{S}=\sum_i \boldsymbol{S}_i$$

再将总的轨道角动量和总自旋角动量相加，即

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$$

对于 LS 耦合的情况，原子态通常用下面的字母组合来表示（也称光谱项或项符）：

$$^{2S+1}L_J$$

其中，L 代表总轨道角动量量子数，$L=0,1,2,3,\cdots$ 时分别用 S，P，D，F，⋯来代替①.

在 LS 耦合的方式下如何求总自旋并写出 $^{2S+1}L_J$ 的具体形式. 现举一例说明，如有两个电子，分别处于 P 态和 D 态，即 $l_1=1$（P 态），$l_2=2$（D 态），电子自旋量子数 $s_1=s_2=\dfrac{1}{2}$.

轨道角动量：

因 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{L}_1+\boldsymbol{L}_2$　　故 $|l_1-l_2|\leqslant L\leqslant l_1+l_2$

即 $|1-2|\leqslant L\leqslant 1+2$　　L 只能取整数，因此 $L=1,2,3$

自旋角动量：

因 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2$　　故 $|s_1-s_2|\leqslant S\leqslant s_1+s_2$

即 $\left|\dfrac{1}{2}-\dfrac{1}{2}\right|\leqslant S\leqslant \dfrac{1}{2}+\dfrac{1}{2}$　　S 只有两个值，$S=0,1$

总角动量：

因 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$　　故 $|L-S|\leqslant J\leqslant L+S$

当 $S=0,L=1,2,3$ 时，$J=1,2,3$；

当 $S=1,L=1,2,3$ 时，对于每一个 L，J 各有 3 个值. 全部结果归纳在表 2.6.3.

表 2.6.3　角动量 *LS* 耦合

S	L	J	$^{2S+1}L_J$
0	1	1	$^1P_1$
	2	2	$^1D_2$
	3	3	$^1F_3$
1	1	0,1,2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$
	2	1,2,3	$^3D_1$ $^3D_2$ $^3D_3$
	3	2,3,4	$^3F_2$ $^3F_3$ $^3F_4$

由表 2.6.3 可见，本例在 LS 耦合的情况下有 12 个原子态. 当 $S=0,L=1,2,3$ 时，分别形成一个单一态 $^1P_1$，$^1D_2$，$^1F_3$；当 $S=1,L=1$ 时，形成一个 3 重 P 态 $^3P_0$，$^3P_1$，$^3P_2$. 同样，当 $S=1,L=2,3$ 时，分别形成一个 3 重 D 态 $^3D_1$，$^3D_2$，$^3D_3$ 和一个 3 重 F 态 $^3F_2$，$^3F_3$，$^3F_4$.

---

① 量子数 L、S 等用斜体，原子态 S，P，⋯用正体.

现在我们来看 jj 耦合的情况. 先将所有电子自己的轨道角动量 $\boldsymbol{L}_i$ 和自旋角动量 $\boldsymbol{S}_i$ 相加得到各自的总角动量 $\boldsymbol{J}_i$，即 $\boldsymbol{J}_i=\boldsymbol{L}_i+\boldsymbol{S}_i$，再将所有电子的总角动量相加

$$\boldsymbol{J}=\sum_i \boldsymbol{J}_i$$

对于上面的例子，在 jj 耦合下的总角动量量子数可以用相同的方法求出.

第一个电子：

$$\boldsymbol{J}_1=\boldsymbol{L}_1+\boldsymbol{S}_1$$

由 $|l_1-s_1|\leqslant j_1\leqslant l_1+s_1$，即 $\left|1-\frac{1}{2}\right|\leqslant j_1\leqslant 1+\frac{1}{2}$，得到 $j_1=\frac{1}{2},\frac{3}{2}$.

第二个电子：

$$\boldsymbol{J}_2=\boldsymbol{L}_2+\boldsymbol{S}_2$$

由 $|l_2-s_2|\leqslant j_2\leqslant l_2+s_2$，即 $\left|2-\frac{1}{2}\right|\leqslant j_2\leqslant 2+\frac{1}{2}$，得到 $j_2=\frac{3}{2},\frac{5}{2}$.

两个电子的总角动量为 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$，由关系式 $|j_1-j_2|\leqslant J\leqslant j_1+j_2$ 可得到所有 J 值，如表 2.6.4 所示.

表 2.6.4　角动量 jj 耦合

j_1	j_2	J
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,2
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	2,3
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	0,1,2,3
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	1,2,3,4

在 jj 耦合中，符号 ${}^{2S+1}L_J$ 没有意义. jj 耦合的原子态可以表示成 $(j_1,j_2)_J$，如 $\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)_1$，$\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)_2$，…. 从表 2.6.3 和表 2.6.4 可看出，两种耦合方式在本例中所形成的原子态的数目及总角动量的可能值都是相同的——12 种，并且 J 的每一个值出现的次数也是相同的，所不同的是能级间隔. 在电子自旋轨道耦合作用强的情况，如重原子，采用 jj 耦合可以得到较好的近似；较轻的或在弱磁场中的原子多是 LS 耦合的情况. 现举一例说明两种不同耦合形成的能级情况. 碳族元素基态的最外壳层有两个 p 电子，最轻的碳原子价电子组态是 2p2p，最重的铅原子价电子组态是 6p6p，如果把基态的一个电子激发到较高的 s 态，则分别得到 2p3s 和 6p7s 组态. 图 2.6.8 是碳原子 2p3s 组态的 LS 耦合能级和铅原子 6p7s 组态的 jj 耦合能级比较图. 图中碳原子的四个能级分成一个单态和一个三重态能级，这是 LS 耦

合的特征. 关于这一点上面已经提到,见表 2.6.3,对于$^1P(S=0,L=1)$和$^3P(S=1,L=1)$,分别形成一个单态和一个三重态能级. 对^1D,^3D和^1F,^3F也是分别形成一个单态和一个三重态能级. 而在jj耦合的情况,铅的4个能级分成2组,每组包括2个能级. 对于前例处在P、D态的两个电子,总共12个能级分成4组,其中2组各包括2个能级,另外2组各包括4个能级(表2.6.4). 与LS耦合不同,jj耦合时的能级都是按偶数分裂的.

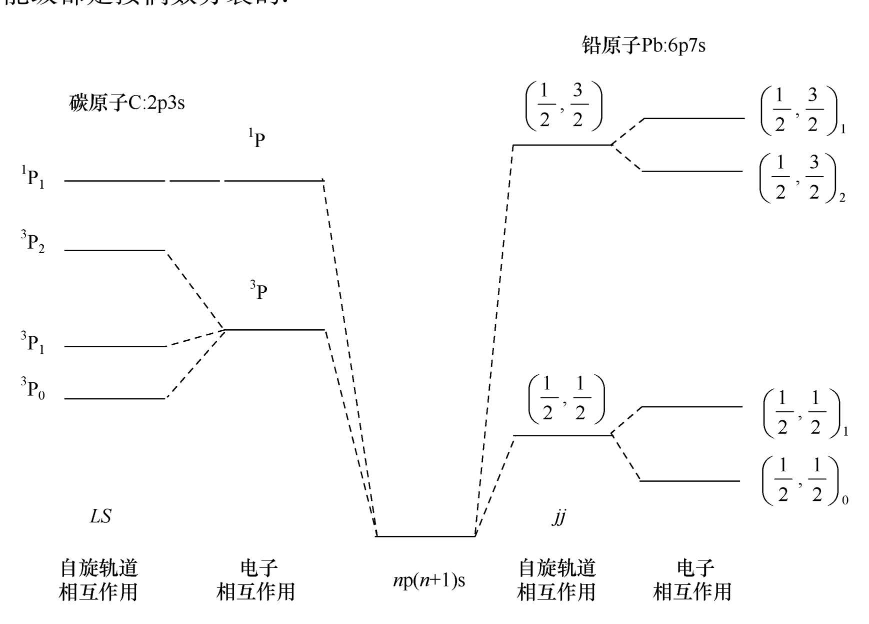


图 2.6.8 碳原子 2p3s 组态的 LS 耦合能级和铅原子 6p7s 组态的 jj 耦合能级

2.7 量子跃迁

2.7.1 跃迁矩阵元

原子分子与电磁辐射相互作用可以诱导量子态之间的跃迁. 为了处理跃迁过程,我们需要考虑与时间有关的薛定谔方程(参考式(2.3.12)和式(2.4.3))

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \tag{2.7.1}$$

如果哈密顿算符包含两项

$$\hat{H}(t)=\hat{H}_0+\hat{V}(t) \tag{2.7.2}$$

$\hat{H}_0$ 是体系未受到扰动时的哈密顿量,与时间无关,其本征函数簇 ψ_n 满足方程

$$\hat{H}_0\psi_n=E_n\psi_n \tag{2.7.3}$$

而 $\hat{V}(t)$是一个与时间有关的外来扰动,如光辐射的作用. $\hat{V}(t)$远小于 $\hat{H}_0$ 对体系

的影响，是一个小量，称为微扰. $\hat{V}(t)$可诱导 $\hat{H}_0$ 本征态之间的跃迁，条件是$\hat{V}(t)$连接的两个本征态 ψ_m 和 ψ_k 的积分

$$V_{mk}(t) = \int \psi_m^* \hat{V}(t) \psi_k \mathrm{d}\tau = \langle m | \hat{V} | k \rangle \tag{2.7.4}$$

不为零. 式中，$V_{mk}(t)$就是 2.5.3 节中提到的跃迁矩阵元. 在 2.4 节讨论过算符的作用，矩阵元中的算符 $\hat{V}(t)$作用在 ψ_k 上产生一个新态 $\hat{V}(t)\psi_k$，这个新态与 ψ_m 的叠加，即矩阵元 $V_{mk}(t)$，反映了体系跃迁至 ψ_m 态的几率. 下面我们求$|k\rangle \rightarrow |m\rangle$的跃迁几率.

2.7.2 含时微扰理论

ψ_n 是与时间无关的哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 的本征函数簇，包含时间因子的本征函数簇 $\Psi_n = \psi_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}$（式(2.3.14)）也是含时薛定谔方程(2.7.1)的解，即

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = \hat{H}\Psi_n = \mathrm{i}\hbar \frac{-\mathrm{i}E_n}{\hbar} \psi \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} = E_n \Psi$$

考虑本征函数簇 Ψ_n 的叠加 Ψ

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n = \sum_n c_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \psi_n \tag{2.7.5}$$

式中，c_n 是常数，与时间无关. 不难证明 Ψ 是含时薛定谔方程的一般解.

假定在时刻 $t=0$ 时体系开始加微扰，哈密顿量多了一个微扰 $\hat{V}(t)$，即式(2.7.2)，这时受到微扰的体系，其波函数 Ψ 要由下面的含时薛定谔方程确定：

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)]\Psi \tag{2.7.6}$$

方程(2.7.6)的解仍然可以由式(2.7.5)的一般解表示

$$\Psi = \sum_n c_n(t) \Psi_n = \sum_n c_n(t) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \psi_n \tag{2.7.7}$$

但现在的系数 $c_0(t)$，$c_1(t)$，…是时间 t 的函数. 将式(2.7.7)代入方程(2.7.6)得到

$$\begin{aligned} &\mathrm{i}\hbar \sum_n \frac{\mathrm{d}c_n(t)}{\mathrm{d}t} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \psi_n + \sum_n c_n(t) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} E_n \psi_n \\ &= \sum_n c_n(t) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} E_n \psi_n + \sum_n c_n(t) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} V \psi_n \end{aligned}$$

等式左边第二项与右边第一项相消后得到

$$\mathrm{i}\hbar \sum_n \frac{\mathrm{d}c_n(t)}{\mathrm{d}t} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \psi_n = \sum_n c_n(t) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} V \psi_n \tag{2.7.8}$$

用 ψ_m^* 左乘式(2.7.8)两边后，并在全空间积分. 因本征函数簇 ψ_n 的正交归一性 $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$，式(2.7.8)左边只有 $n=m$ 的一项保留，其余各项均为零，因此我们有

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}c_m(t)}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_m t/\hbar} = \sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\langle \psi_m | V | \psi_n \rangle \qquad (2.7.9\mathrm{a})$$

式(2.7.9a)可写成

$$\frac{\mathrm{d}c_m(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}V_{mn} \qquad (2.7.9\mathrm{b})$$

式中，$\omega_{mn} = \dfrac{E_m - E_n}{\hbar}$是玻尔频率；$V_{mn} = \langle \psi_m | V | \psi_n \rangle = \langle m | V | n \rangle$是上面已提到的跃迁矩阵元. 到目前为止整个运算过程未作任何近似处理，式(2.7.9)完全等价于含时薛定谔方程(2.7.6). 这是无限多个方程的联立方程组，每一个方程都含有无限多个积分，因此精确求解 $c_m(t)$是不可能的. 下面我们来讨论近似解法.

2.7.3　含时微扰近似解法

假定微扰的作用时间很短，所以系统受微扰后的态函数 Ψ 与非微扰态 Ψ^0 只有很小的偏离，因此可以考虑对函数 Ψ^0 作微小修正

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi' + \Psi'' + \cdots \qquad (2.7.10)$$

式中，$\Psi', \Psi'', \cdots$为一级，二级，…修正小量. 再将式(2.7.10)各个函数用 $\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n$ 的本征函数展开

$$\Psi = \sum_n c_n\psi_n = \sum_n c_n^{(0)}\psi_n + \sum_n c_n^{(1)}\psi_n + \sum_n c_n^{(2)}\psi_n + \cdots \qquad (2.7.11)$$

等式两边同乘 ψ_m^*，并在全空间内积分. 注意到本征函数簇 ψ_n 的正交归一性，得到系数的展开式

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + c_m^{(1)}(t) + c_m^{(2)}(t) + \cdots \qquad (2.7.12)$$

将式(2.7.12)代入式(2.7.9)即可求得 $c_m(t)$的近似解

$$\frac{\mathrm{d}c_m^{(0)}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}c_m^{(1)}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}c_m^{(2)}}{\mathrm{d}t} + \cdots = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n (c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \cdots)V_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \qquad (2.7.13)$$

式中，V_{mn} 是一级小量；$c_n^{(0)}, c_n^{(1)}, c_n^{(2)}, \cdots$分别是零级，一级，二级，…小量. 要使式(2.7.13)等式成立，两边同级项必须相等：

零级项　$$\frac{\mathrm{d}c_m^{(0)}}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad (2.7.14)$$

一级项　$$\frac{\mathrm{d}c_m^{(1)}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n c_n^{(0)}(t)V_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \qquad (2.7.15)$$

……

l 级项　$$\frac{\mathrm{d}c_m^{(l)}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n c_n^{(l-1)}(t)V_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \qquad (2.7.16)$$

……

这就得到了各级近似表达式. 对于零级近似(式(2.7.14)),$c_m^{(0)}$ 是常数. 假定 $t=0$ 时开始加微扰,体系尚处于能量 $\hat{H}_0$ 的本征态 ψ_k,因此,当 $t=0$ 时,由 $\Psi=\sum_n c_n^{(0)}\psi_n$,只有 $n=k$ 时 $c_n^{(0)}(0)=1$,其余的 n 值,$c_n^{(0)}(0)=0$,可表示成 $c_n^{(0)}(0)=\delta_{nk}$. 所谓零级近似就是未受微扰的定态 ψ_k. 体系处于 ψ_k 的几率是1,而处于其他定态的几率为零.

对于一级近似,由于

$$\frac{\mathrm{d}c_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n\delta_{nk}V_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}V_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t} \tag{2.7.17}$$

所以最后得到

$$c_m^{(1)}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t V_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t' \tag{2.7.18}$$

体系在 $t=0\sim t$ 的一段时间内由初态 ψ_k 跃迁到末态 ψ_m 的几率的一级近似为

$$P_{k\to m}=|c_m^{(1)}(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t V_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'\right|^2 \tag{2.7.19}$$

对于一些实际问题,一般求到一级近似足够,如需求二级近似,只需将式(2.7.18)的一级近似系数代入式(2.7.16). 依此类推可求出更高级近似解.

2.7.4　简谐微扰

现在我们来讨论一个两能级体系受到随时间周期变化的微扰问题. 例如,在单色光照射下的原子分子就是这种情况. 假设微扰在时刻 $t=0$ 引入,经过一段时间到 $t=t$ 时撤离. 要计算的是该体系受到微扰后的跃迁几率. 为简单起见,设微扰的具体形式为时间的正弦函数

$$\hat{V}(t)=2\hat{V}'\sin\omega t=-\mathrm{i}\hat{V}'(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}) \tag{2.7.20}$$

V' 与时间无关,ω 是微扰随时间周期变化的角频率,如光波的频率. 由式(2.7.18)可以得到从初态 $|k\rangle$ 跃迁到末态 $|m\rangle$ 的一级近似跃迁振幅

$$\begin{aligned}c_m^{(1)}(t)&=\frac{2}{\mathrm{i}\hbar}\langle m|\hat{V}'|k\rangle\int_0^t\sin\omega t\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'\\&=\frac{V'_{mk}}{\hbar}\left[\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{mk}-\omega)t}-1}{\omega_{mk}-\omega}-\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{mk}+\omega)t}-1}{\omega_{mk}+\omega}\right]\end{aligned} \tag{2.7.21}$$

因为矩阵元 V'_{mk} 是一个小量,方括号内的两项分子的模都是1的数量级,所以要使微扰对体系的影响起明显作用,就是 $C_m^{(1)}(t)$ 要有一个可观的数值,其中一项的分母必须等于或极接近零(注:当分母 $(\omega_{mk}\pm\omega)\to 0$ 时,分子也趋于零,但两个分数的极限均为有限值). 这里包括三种情形.

(1) $\omega_{mk}-\omega=0$,即 $\omega_{mk}=\dfrac{E_m-E_k}{\hbar}=\omega$,或 $E_m=E_k+\hbar\omega$. 这表示体系吸收光子能

量 $\hbar\omega$ 由初态能级 E_k 跃迁到终态较高的能级 E_m，称为共振吸收过程. 这种情况是只考虑式(2.7.21)中的第一项，第二项实际上等于零，因为在可见光波段(对应电子光谱)，分母上的 $\omega_{mk}=\omega\approx10^{15}\,\mathrm{s}^{-1}$.

(2) $\omega_{mk}+\omega=0$，即 $E_m=E_k-\hbar\omega$. 表示体系在外场作用下发射光子而从初态能级 E_k 跃迁到较低的能级 E_m. 此时体系将能量传递给外场，属于受激发射过程.

(3) $|\pm\omega_{mk}|\neq\omega$，式(2.7.21)中两项的贡献都可忽略. 体系不被被外场激发，无跃迁过程发生. 因此只有当外场的频率 ω 满足体系的共振条件时才会出现吸收或受激辐射. 但严格地说，在 $|\pm\omega_{mk}|$ 与 ω 相差很小时，体系可以出现近共振跃迁. 由式(2.7.21)可以看到，$C_m^{(1)}(t)$ 并不为零，随着频差的逐渐增大而趋于零. 我们将在 3.1 节和其他有关章节看到这一现象. 另外，原子在强激光场作用下还可以产生非共振跃迁. 本书以后章节将要涉及这方面内容.

由以上讨论可知，微扰对系统不论是诱导吸收还是辐射过程，式(2.7.21)中只有一项对跃迁有贡献，所以可将两项合并成一项. 在微扰去除之后，发现系统处于终态 $|m\rangle$ 的一级近似几率为

$$P_{k\to m}=|c_m^{(1)}(t)|^2=\frac{|V'_{mk}|^2}{\hbar^2}\left|\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{mk}\pm\omega)t}-1}{\omega_{mk}\pm\omega}\right|^2$$
$$=\frac{|V'_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk}\pm\omega)t\right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk}\pm\omega)\right]^2}\tag{2.7.22}$$

简谐微扰下的跃迁几率表达式(2.7.22)有一些有趣的特性. 为了方便说明，考虑吸收跃迁. 首先对函数因子

$$\beta=\frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk}-\omega)t\right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mk}-\omega)\right]^2}$$

取极限. 由 $\lim\limits_{x\to0}\frac{\sin x}{x}=1$，当 $\omega\to\omega_{mk}$ 时 $\beta=t^2$. 式(2.7.22)简化成

$$P_{k\to m}=\frac{|V'_{mk}|^2}{\hbar^2}t^2\tag{2.7.23}$$

此式说明，在共振条件下跃迁几率与微扰作用的时间平方成正比.

图 2.7.1 绘出了 β 随 $\omega_{mk}-\omega$ 的变化曲线. 最明显的是在 $\omega_{mk}-\omega=0$ 时，曲线显示了一个高度为 t^2 的主峰. 当 ω 逐渐偏离 ω_{mk} 时，峰值两边的曲线陡峭地下降，说明 $\omega=\omega_{mk}$ 是共振跃迁的条件.

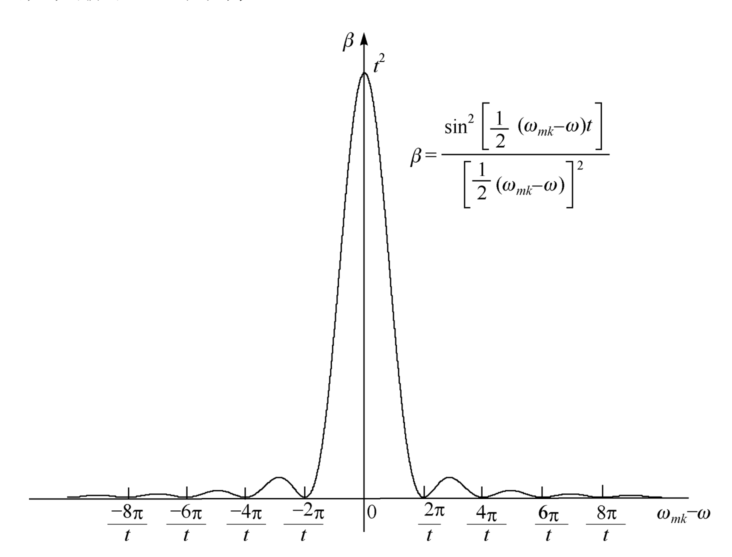


图 2.7.1 简谐微扰下的跃迁几率表达式中的 β 因子随 $\omega_{mk}-\omega$ 的变化曲线 $\omega_{mk}-\omega=0$ 时，出现高度为 t^2 的主峰. 峰值两边的曲线陡峭地下降，说明在 $\omega=\omega_{mk}$ 的共振跃迁的条件下跃迁几率最大

2.7.5 连续态跃迁速率——费米黄金律

上面讨论的是在频率为 ω 的简谐周期微扰作用下，体系从初态 $|k\rangle$ 跃迁到单一末态 $|m\rangle$ 的跃迁. 实际上常需要考虑的是跃迁到能量接近于 $E_k+\hbar\omega$ 的一组量子态 $|m\rangle$. 此时，总的几率是跃迁到所有末态的几率之和 $P(t)=\sum\limits_m P_m(t)$. 对于致密分布或连续态的情况，设态密度为 $\rho_m=\mathrm{d}N_m/\mathrm{d}E_m$，则总跃迁几率以积分表示为

$$P(t)=\int P_m(t)\mathrm{d}N_m=\int P_m(t)\frac{\mathrm{d}N_m}{\mathrm{d}E_m}\mathrm{d}E_m=\int P_m(t)\rho_m\mathrm{d}E_m \qquad (2.7.24)$$

式中，$P_m(t)\equiv P_{k\to m}(t)$，即式(2.7.22)，$\rho\mathrm{d}E_m$ 表示受微扰影响的末态能量微分区间 $\mathrm{d}E_m$ 内的量子态数目，积分范围是跃迁到所有可能的末态能量区间 ΔE_m. 要计算这个积分，先将 $P_m(t)$ 用式(2.7.22)代入，并将频率换成能量 $\omega_{mk}=E_m/\hbar$，$\omega=E/\hbar$. 式(2.7.24)成为

$$P(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{|V'_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\left(\frac{E_m-E}{2\hbar}\right)t}{\left(\frac{E_m-E}{2\hbar}\right)^2}\rho_m\mathrm{d}E_m$$

为了计算的方便,将积分范围扩大到$-\infty\sim+\infty$,这对结果实际上没有影响,因为对积分的主要贡献是区域 ΔE_m 内的能态,而 ΔE_m 是一个很狭窄的能量范围,可以认为在该区域中的状态波函数和能量是常数,因此被积函数中的$|V'_{mk}|^2$ 和 ρ_m 可以提到积分号外. 再令 $x=\frac{E_m-E}{2\hbar}t$,则 $\mathrm{d}E_m=\frac{2\hbar}{t}\mathrm{d}x$,代入上式后得到

$$P(t)=\frac{2t\rho_m|V'_{mk}|^2}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}\mathrm{d}x=\frac{2\pi}{\hbar}\rho_m|V'_{mk}|^2t \tag{2.7.25}$$

式中,积分$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}\mathrm{d}x=\pi$. 由此式可见,这种情况下的跃迁几率与时间 t 成正比. 注意式(2.7.23)的跃迁几率与 t^2 成正比,这一差别的物理意义可从图 2.7.1 看出,图中的主峰高度随 t^2 而增大,但主峰的宽度反比于 t,其曲线下方的面积就与 t 成正比例增加(面积 $\sim t^2\times\frac{1}{t}=t$). 跃迁几率是在微扰撤离后,在末态发现粒子的几率,因此微扰的作用时间越长,发现粒子的几率越大. 这也定性地解释了跃迁几率随时间 t 而增大的物理原因.

式(2.7.25)说明了跃迁几率与微扰时间 t 有关,而在实际物理问题中最终要计算的是单位时间内的跃迁几率,即跃迁速率

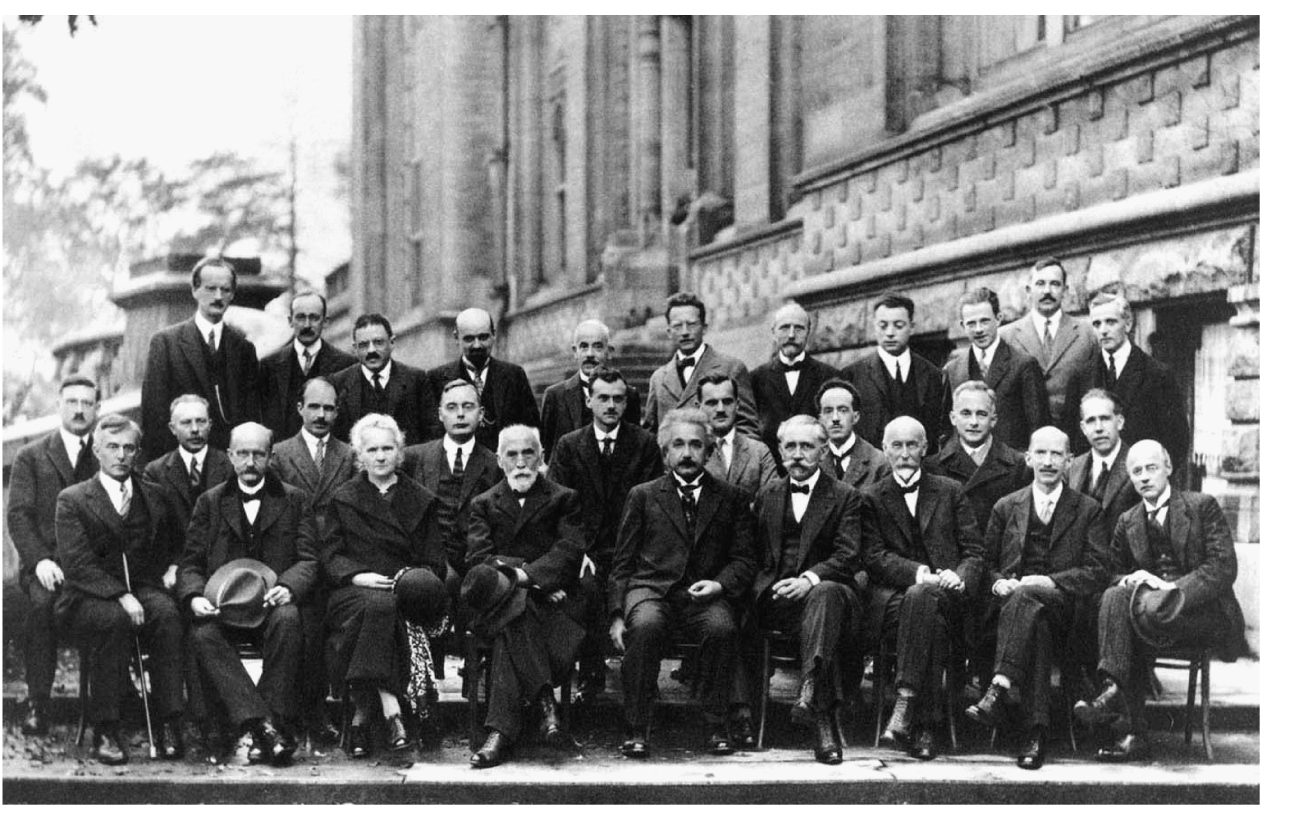
$$R=\frac{\mathrm{d}P(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{2\pi}{\hbar}\rho_m|V'_{mk}|^2 \tag{2.7.26}$$

这就是在微扰作用后,体系从初态$|k\rangle$跃迁到所有可能的末态$|m\rangle$的跃迁速率. 这一简明的表达式说明,只要计算出跃迁矩阵元和态密度就可得到跃迁速率. 常被称为费米黄金律(Fermi's golden rule).

这里我们所考虑的是,计算在单一频率 ω(如单色光)的简谐微扰作用下体系跃迁到一组末态的跃迁过程. 在求跃迁几率时,基本考虑是求跃迁到所有末态的几率之和. 式(2.7.24)就是在末态能量区间 ΔE_m 范围内积分. 如果考虑的是多频率微扰,如用光辐照原子或分子体系,单色光是不存在的,单色性最好的激光也有一定的频带宽度. 因此在求跃迁几率时,式(2.7.22)要对频率积分,积分区间就是光谱宽度. 同样,积分范围也可以扩展到$-\infty\sim+\infty$. 从图 2.7.1 可见,稍微偏离主峰的两边频率对跃迁的贡献可以忽略. 用这个方法所进行的计算与多能态跃迁得到的结果完全一致.

参 考 文 献

[1] Eisberg R, Resnick R. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1984
[2] Milikan R A. Phys. Rev., 1916, 7: 355
[3] Finkelnburg W. Structure of Mattar. Heidelberg: Springer-Velag, 1964
[4] Jönsson C H. Am. J. Phys., 1974, 42: 4
[5] Tonomura A, Endo J, Matsuda T, et al. Am. J. Phys., 1989, 57: 117



第五次索尔维会议照片（比利时布鲁赛尔，索尔维国际物理研究所，1927 年 10 月）

后排：皮卡德、亨利奥特、埃伦费斯特、赫尔森、顿德尔、薛定谔、维夏菲尔德、泡利、海森伯、福勒、布里渊

中排：德拜、努森、布拉格、克雷默、狄拉克、康普顿、德布罗意、玻恩、玻尔

前排：朗缪尔、普朗克、居里夫人、洛伦兹、爱因斯坦、朗之万、古耶、威尔森、理查德森

第 3 章　原子体系的相干激发与电离

利用激光的相干性和单色性,对原子进行选择性的光激发和电离可以发现并认识相干光场和原子相互作用过程中出现的一些现象,这也是激光出现之后深入研究原子结构的有效方法之一. 本章我们从两能级简单原子模型开始讨论相干激发过程,然后介绍密度矩阵的方法,再具体讨论几个有关量子现象,如量子拍、自电离共振等. 接着介绍光选择激发的几个具体应用,如单原子探测及原子超精细结构测量. 最后讨论原子的阈上电离(ATI)并通过几个实验说明其光电子能谱所具有的一些特点.

3.1　两能级系统相干激发

本节讨论相干光场与两能级孤立原子体系相互作用问题. 两能级原子是研究原子与光场相互作用最简单的模型. 但对这一体系的研究,可以了解原子与电磁场相互作用的许多细节,对研究实际的原子体系提供有价值的信息.

3.1.1　几率振幅方程

具有两个能级 E_1 和 E_2 的量子体系在激光场中的行为可以由满足含时薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \tag{3.1.1}$$

的波函数 ψ 完全描述. 其中,系统的哈密顿算符 $\hat{H}$ 包括未受到微扰的量 $\hat{H}_0$ 和微扰能量算符 $\hat{V}(t)$ 两部分

$$\hat{H}(t)=\hat{H}_0+\hat{V}(t)$$

在光场与粒子电偶极相互作用的情况下

$$V(t)=-\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{E}(t) \tag{3.1.2}$$

式中,$\boldsymbol{d}=e\boldsymbol{r}$ 为电偶极矩,e 为单位电荷;$\boldsymbol{E}(t)$ 为平面单色光波的场强,可以写成

$$\boldsymbol{E}(t)=\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}E\cos(\omega t)$$

其中,$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 和 E 分别为电场偏振单位矢量及振幅.

根据态叠加原理,两能级量子体系与外场相互作用的波函数可以写成两个能态波函数的线性组合

$$\psi=c_1(t)\psi_1\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1t/\hbar}+c_2(t)\psi_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2t/\hbar} \tag{3.1.3}$$

式中，ψ_1 和 ψ_2 分别是体系处于能量 E_1 和 E_2 的波函数；$c_1(t)$和 $c_2(t)$是态$|1\rangle$和$|2\rangle$的几率振幅. 将式(3.1.4)代入薛定谔方程(3.1.1)可求出几率振幅随时间的演变. 运算过程与 2.7.2 节相同.

为了方便起见，我们根据一般表达式(2.7.9b)来得到两能级原子在光场作用下几率振幅随时间的演变方程. 重写式(2.7.9b)如下：

$$\dot{c}_m(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}V_{mn} \tag{3.1.4}$$

上式为无限多个方程的方程组，此处只包含两个方程：

$$\dot{c}_1 = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}c_1(t)V_{11}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{11}t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}c_2(t)V_{12}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{12}t} \tag{3.1.5a}$$

$$\dot{c}_2 = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}c_2(t)V_{21}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{21}t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}c_1(t)V_{22}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{22}t} \tag{3.1.5b}$$

现在对上面两式进行简化. 式(3.1.4)中的微扰矩阵元 V_{mn} 现在是

$$V_{12} = Ed_{12}\cos(\omega t) \quad 及 \quad V_{21} = Ed_{21}\cos(\omega t) \tag{3.1.6}$$

式中，$d_{12}=\langle\psi_1|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_2\rangle$和 $d_{21}=\langle\psi_2|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_1\rangle$是态$|1\rangle$和$|2\rangle$之间的电偶极跃迁矩在光场电矢量 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 方向的投影. 可通过在全空间积分求出

$$d_{12} = -e\int\psi_1^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\psi_2(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau \quad (d_{21} = d_{12}^*) \tag{3.1.7}$$

式(3.1.5a)和式(3.1.5b)中还有两个对角矩阵元 V_{11} 和 V_{22}. d_{11} 和 d_{22} 是原子的永久电偶极矩，我们现在考虑的是永久电偶极矩为零的原子体系，即两个态的电偶极矩期待值均为零，$d_{11}=\langle\psi_1|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_1\rangle=0$ 和 $d_{22}=\langle\psi_2|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_2\rangle=0$，故 $V_{11}=V_{22}=0$. 这样，方程(3.1.5)中含有 V_{11} 和 V_{22} 的两项为零，便简化为

$$\dot{c}_1 = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}c_2(t)V_{12}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t} \tag{3.1.8a}$$

$$\dot{c}_2 = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}c_2(t)V_{21}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t} \tag{3.1.8b}$$

式中，$\omega_0=\omega_{12}=\omega_{21}$，是两能级之间的本征跃迁频率(图 3.1.1).

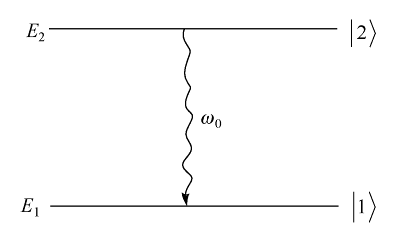


图 3.1.1　两能级原子能级图

将式(3.1.6)的 V_{12} 和 V_{21} 代入式(3.1.8)，得

$$\dot{c}_1=\frac{d_{12}E}{\mathrm{i}\hbar}c_2(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{2}\right)=\frac{d_{12}E}{2\mathrm{i}\hbar}c_2(t)\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega-\omega_0)t}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\omega_0)t}\right]$$

$$\dot{c}_2=\frac{d_{21}E}{\mathrm{i}\hbar}c_1(t)\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\omega_0 t}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{2}\right)=\frac{d_{21}E}{2\mathrm{i}\hbar}c_1(t)\left[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega_0)t}+\mathrm{e}^{+\mathrm{i}(\omega+\omega_0)t}\right]$$

为了进一步简化上面两个方程，含有指数因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_0)t}$ 的项可以略去，因为光场频率 ω 非常大，$|\omega+\omega_0|\gg|\omega-\omega_0|$，以至于因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_0)t}$ 在 $1/(\omega-\omega_0)$ 的时间尺度下平均后差不多等于零. 实际上在式(2.7.21)的 c_m 表达式中因第二项因子 $\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{mn})t}-1}{\omega+\omega_{mn}}$ 远小于第一项 $\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega+\omega_{mn})t}-1}{\omega-\omega_{mn}}$ 而忽略. 这种处理方法称为旋转波近似. 这样上述联立方程简化为

$$\dot{c}_1=-\frac{1}{2}\mathrm{i}c_2(t)\Omega_{12}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\Delta t} \tag{3.1.9a}$$

$$\dot{c}_2=-\frac{1}{2}\mathrm{i}c_1(t)\Omega_{21}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t} \tag{3.1.9b}$$

式中，$\Omega_{12}=\frac{d_{12}E}{\hbar}$，$\Omega_{21}=\frac{d_{21}E}{\hbar}$，其分子的量纲是能量，因此 Ω_{12}，Ω_{21} 的量纲是角频率，称为拉比(Rabi)频率；$\Delta=|\omega-\omega_0|$，为光场频率 ω 与两能级间的间隔频率 $\omega_0=\frac{E_2-E_1}{\hbar}$ 之差，称为频率"失谐量"，当 $\Delta=0$ 时体系出现共振跃迁.

3.1.2　跃迁几率随时间的演化

现在我们要根据式(3.1.9)求跃迁几率随时间的演化. 对式(3.1.9b)两边微分，并将 $\dot{c}_1$，$\dot{c}_2$ 的表达式(3.1.9a)和(3.1.9b)代入后得到

$$\begin{aligned}\ddot{c}_2&=-\frac{1}{2}\mathrm{i}\dot{c}_1\Omega_{12}^*\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t}-\frac{1}{2}\mathrm{i}c_1\Omega_{12}^*(-\mathrm{i}\Delta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t}\\&=-\left|\frac{\Omega_{12}}{2}\right|^2c_2-\mathrm{i}\Delta\dot{c}_2\end{aligned} \tag{3.1.10a}$$

即

$$\ddot{c}_2+\mathrm{i}\Delta\dot{c}_2+\frac{\Omega^2}{4}c_2=0 \tag{3.1.10b}$$

在式(3.1.10a)中的 $|\Omega_{12}|^2=\Omega_{12}\Omega_{12}^*$，而 $\Omega_{21}=\Omega_{12}^*$，$\Omega_{12}=\Omega_{21}^*$，因此 $|\Omega_{12}|^2=|\Omega_{21}|^2$. 另外，对于束缚态之间的跃迁，$\Omega_{12}$ 和 Ω_{21} 为实数，所以 $\Omega_{12}=\Omega_{21}=\Omega$. 因此在式(3.1.10b)中用 Ω^2 代替了 $|\Omega_{12}|^2$. 式(3.1.10)是二阶线性微分方程. 现设一个形为 $c_2=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha t}$ 的特解，将其代入方程(3.1.10b)，得到参数 α 的两个根

$$\alpha_{1,2}=-\frac{\Delta}{2}\pm\frac{1}{2}(\Delta^2+\Omega^2)^{1/2} \tag{3.1.11}$$

因此

$$c_2(t)=A_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_1 t}+A_2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_2 t} \tag{3.1.12a}$$

$$\dot{c}_2(t)=\mathrm{i}\alpha_1 A_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_1 t}+\mathrm{i}\alpha_2 A_2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_2 t} \tag{3.1.12b}$$

两个系数 A_1 和 A_2 可以由初始条件得到. 假定外场在 $t=0$ 时开始作用于系统，并假定此时粒子全部占据态 $|1\rangle$，即 $c_1(0)=1$，而处于态 $|2\rangle$ 的几率为 0，即 $c_2(0)=0$；这样由式(3.1.9a)，$\dot{c}_1(0)=0$.

利用初始条件 $c_2(0)=0$，由方程(3.1.12a)，有

$$A_1=-A_2$$

利用初始条件 $c_1(0)=1$，由方程(3.1.9b)，得到

$$\dot{c}_2(0)=-\frac{\mathrm{i}}{2}\Omega \quad (\text{上面已说明 } \Omega_{12}^{*}=\Omega) \tag{3.1.13}$$

将式(3.1.13)代入 $\dot{c}_2(t)$ 微分式 (3.1.12b)，利用 $A_1=-A_2$ 的关系以及 α_1,α_2 的参数方程(3.1.11)，就得到 A_1,A_2 的具体表达式

$$A_1=\frac{\Omega}{2(\alpha_1-\alpha_2)}=\frac{\Omega}{2\,(\Delta^2-\Omega^2)^{1/2}}$$

$$A_2=-\frac{\Omega}{2\,(\Delta^2-\Omega^2)^{1/2}}$$

最后由方程(3.1.12)得到

$$\begin{aligned} c_2(t)&=A_1(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_1 t}-\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_2 t}) \\ &=\frac{\mathrm{i}\Omega}{\sqrt{\Delta^2+\Omega^2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha_1+\alpha_2)t/2}\sin\left[\frac{1}{2}(\Delta^2+\Omega^2)^{1/2}t\right] \end{aligned} \tag{3.1.14}$$

因此，体系处于态 $|2\rangle$ 的几率随时间的变化关系就是

$$P_2(t)=|c_2(t)|^2=\frac{\Omega^2}{\Delta^2+\Omega^2}\sin^2\left[\frac{1}{2}(\Delta^2+\Omega^2)^{1/2}t\right] \tag{3.1.15}$$

这一关系式称为拉比公式. 这个公式说明了两能级原子在外场作用下从低能态 $|1\rangle$ 到高能态 $|2\rangle$ 的跃迁几率. 这一现象称为受激吸收. 相反的过程是从高能态 $|2\rangle$ 到低能态 $|1\rangle$ 的跃迁，这一过程称为受激发射过程. 假定初始时刻粒子占据高能态 $|2\rangle$，这时由能态 $|2\rangle$ 向低能态 $|1\rangle$ 的受激发射几率 $|c_1(t)|^2$ 与关系式(3.1.15)相同. 这两个跃迁几率随时间的变化，反映了能级上粒子数随时间的变化. 但在任一特定时刻 t，$|c_1(t)|^2+|c_2(t)|^2=1$.

3.1.3　拉比振荡

为了说明式(3.1.15)跃迁几率 $|c_2(t)|^2$ 随时间的演化关系，我们在图 3.1.2 绘出了 3 个不同失谐量 Δ 对态 $|2\rangle$ 占据几率随时间的演化关系. 标记为 1 的曲线

$\Delta=0$，拉比公式简化成

$$P_2(t)=\sin^2\frac{\Omega}{2}t \tag{3.1.16}$$

说明态$|2\rangle$的占据几率 $P_2(t)$从 $t=0$ 开始逐渐增长，到了峰值 1 开始下降，到了 0 又开始上升，以拉比角频率 Ω 按正弦平方作周期性的振荡. 这一现象称为拉比振荡. 体系处于态$|1\rangle$的几率就是 $P_1(t)=1-P_2(t)$，因此在这种情况下两个能级上的粒子数轮流倒空($P_{1,2}=0$)或占满($P_{2,1}=1$). 如果失谐量 $\Delta>0$，即两能级量子体系与外场频率处于非共振的情况，由拉比公式(3.1.15)可见$\frac{\Omega^2}{\Delta^2+\Omega^2}<1$，$P_2(t)$最大值小于 1. 图 3.1.2 中曲线 2($\Delta=\Omega$)和 3($\Delta=3\Omega$)显示出振荡的峰值随 Δ 的增加而下降. 此时的振荡角频率①$\sqrt{\Delta^2+\Omega^2}$随 Δ 而增大. 当 $\Delta\gg\Omega$ 时，$P_2(t)\to0$. 这表明外场频率与两能级间的本征频率偏离较大时，体系就不会产生跃迁. 但需指出的是，在强激光场作用下，可诱导量子体系的虚能级跃迁，产生多光子跃迁和电离. 本书以后某些章节要涉及这方面内容 .

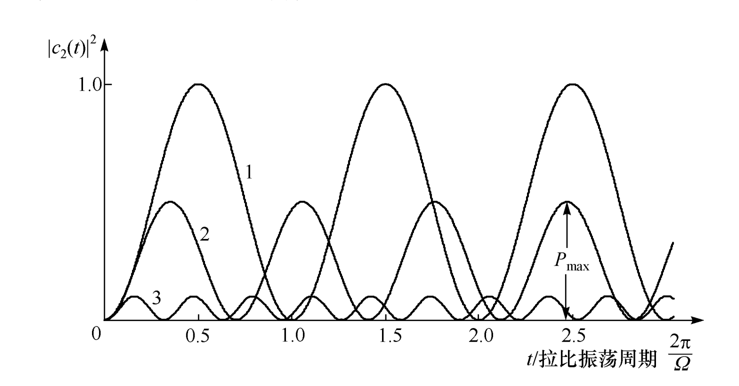


图 3.1.2　两能级量子体系在频率为 ω 的激光作用下，
不同频率失谐量 $\Delta=\omega-\omega_0$，态$|2\rangle$粒子数占据概率随时间的演化关系

振荡角频率为 $\sqrt{\Delta^2+\Omega^2}$. 曲线 1：$\Delta=0$；曲线 2：$\Delta=\Omega$；曲线 3：$\Delta=3\Omega$.

$\omega_0=\frac{E_2-E_1}{\hbar}$，$\Omega$ 是拉比频率，$P_{\max}=\frac{\Omega^2}{\Delta^2+\Omega^2}$

3.1.4　考虑弛豫过程的激发

1. 纵向弛豫与横向弛豫

上面讨论的两能级粒子体系没有考虑激发过程中的衰减，对于实际的原子分

---

①　$\sqrt{\Delta^2+\Omega^2}$可以称为一般情况下的拉比频率. 如无特别说明，本书均指 Ω 为拉比频率.

子体系都必然会由自发辐射等而引起能级上粒子数的衰减(图 3.1.3). 因此,即使无外场也会使谱线增宽. 这是由于粒子数的衰减减小了激发态的寿命,使能级加宽,辐射的谱线因而增宽. 详见本书第 6 章 6.1.1 节. 还有如粒子之间的碰撞等原因而进一步缩短了激发态的寿命. 一般来说,激发态能级粒子数回到平衡态的过程称为纵向弛豫,由纵向弛豫时间 T_1 表征.

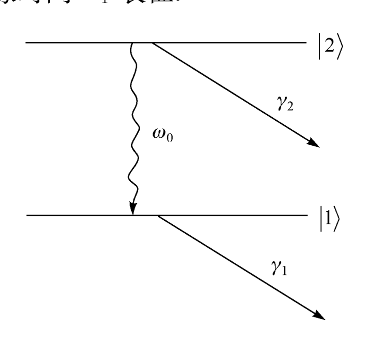


图 3.1.3　考虑衰减过程的两能级原子能级图

γ_1, γ_2 为能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的衰减系数

粒子与相干光场的相互作用会引起其稳态波函数相位的随机漂移. 这种相位弛豫常被称为横向弛豫,其弛豫的平均时间以 T_2 表示. 相位弛豫对能级上的粒子数分布没有影响,但会使谱线展宽. 洛伦兹线型的半宽 Γ 与时间 T_2 有关. 在 $T_1 \gg T_2$ 的条件下

$$\Gamma = \frac{1}{T_2} \tag{3.1.17}$$

2. 含衰减的拉比振荡

考虑到衰减对能级粒子数分布的影响,可以在方程(3.1.5)中加一个衰减项

$$\dot{c}_1 = -\frac{1}{2}\gamma_1 c_1 - \frac{\mathrm{i}}{2\hbar} c_2 V_{12} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t} \tag{3.1.18a}$$

$$\dot{c}_2 = -\frac{1}{2}\gamma_2 c_2 - \frac{\mathrm{i}}{2\hbar} c_1 V_{12} \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\Delta t} \tag{3.1.18b}$$

式中,γ_1, γ_2 分别是能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的衰减系数(也称衰减速率). 衰减项中加了一个因子 1/2 是为了使最后结果中几率 $|c_{1,2}|^2$ 的衰减因子 $\mathrm{e}^{-\gamma_{1,2}t}$ 不出现 1/2. 按照习惯,寿命定义为几率衰减到初始值的 1/e,因此也就是衰减系数的倒数. 用 2.1.2 节的方法可以解这两个联立方程. 考虑简单的情况,假定两个能级的衰减系数相等,即 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$. 考虑到衰减,几率振幅 c_1' 和 c_2' 可写为

$$c_1' = c_1 e^{-\gamma t/2} \tag{3.1.19a}$$

$$c_2' = c_2 e^{-\gamma t/2} \tag{3.1.19b}$$

在考虑到衰减的情况下,同一时刻粒子占据两个能态的几率要乘一个指数衰减因子,而分别写成以下形式:

$$|c_2'(t)|^2 = |c_2(t)|^2 e^{-\gamma t} = \frac{\Omega^2}{\Delta^2 + \Omega^2} e^{-\gamma t} \sin^2\left[\frac{1}{2}(\Delta^2 + \Omega^2)^{1/2} t\right] \tag{3.1.20a}$$

和

$$|c_1'(t)|^2 = (1 - |c_2(t)|^2) e^{-\gamma t} \tag{3.1.20b}$$

按式(3.1.20)绘出的跃迁几率随时间的变化曲线如图 3.1.4 所示. 可以看出振荡曲线按 $e^{-\gamma t}$ 指数衰减($\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma \neq 0$).

如上所述,这种衰减属于纵向弛豫,弛豫的平均时间 $T_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}\right)$.

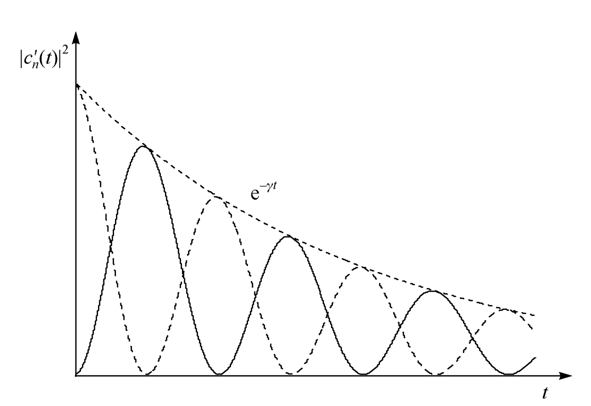


图 3.1.4 两能级原子在激光作用下(考虑衰减 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$),低能级$|1\rangle$的受激吸收几率$|c_1'(t)|^2$(虚线)和高能级$|2\rangle$的受激发射几率$|c_2'(t)|^2$(实线)随时间变化的拉比振荡曲线($\gamma \neq 0$)

标有 $e^{-\gamma t}$ 的虚线是衰减曲线

3.2 密度矩阵

3.1 节导出了跃迁振幅 c_1,c_2 和跃迁几率 $c_2 c_2^*$ 的表达式. 介质对入射光的反应以及激发介质辐射等现象都可以用诱导偶极矩、跃迁几率和原子的粒子数分布来描述. 在两能级系统中,这些量可以由振幅的双线性组合$|c_1|^2$、$c_1 c_2^*$、$c_2 c_1^*$ 和$|c_2|^2$来表示. 几率振幅本身并不出现在表达式中. 量子力学处理微观问题的另一种方法就是用这种双线性组合,以矩阵的形式来表达力学量. 这种矩阵就是本节要

介绍的密度矩阵. 在处理某些微观问题时，体系的波函数往往是未知的，只知道体系的某些统计性质，这时只能通过密度矩阵的方法来处理这类问题. 例如，使用密度矩阵可以求力学量的平均值，而且可以简化计算过程. 下面我们首先介绍两能级体系的密度矩阵，然后讨论混合态的密度矩阵及其运动方程.

3.2.1　两能级孤立体系密度矩阵

我们首先考虑一个最简单的两能级孤立量子体系，如图 3.1.1 所示，本征态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 分别具有能量 E_1 和 $E_2(E_2>E_1)$. 如果该体系处于基态 $|1\rangle$，其波函数为

$$|\Psi\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar}|1\rangle$$

由含时薛定谔方程和式(2.5.1)可知，体系在基态的能量为

$$\langle\Psi|\,\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi\right\rangle = E_1$$

式中，$\langle\Psi| = \{|\Psi\rangle\}^*$（参阅 2.5.1 节）. 体系处于激发态 $|2\rangle$ 的波函数和能量分别为

$$|\Psi\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2 t/\hbar}|2\rangle, \quad \langle\Psi|\,\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi\right\rangle = E_2$$

实际上描写该体系的一般表达式应该是两个态的相干叠加

$$|\Psi\rangle = c_1\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar}|1\rangle + c_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2 t/\hbar}|2\rangle \tag{3.2.1}$$

式中，ϕ 是两个态波函数之间的相对相位；体系处于基态 $|1\rangle$ 的概率是 $|c_1|^2$，处于激发态 $|2\rangle$ 的概率是 $|c_2|^2$，$|c_1|^2+|c_2|^2=1$. 该体系所有力学量可以由计算代表该力学量的算符期待值得到. 例如，由波函数(3.2.1)可算出能量的期待值

$$\langle\Psi|\,\mathrm{i}h\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi\right\rangle = |c_1|^2E_1 + |c_2|^2E_2 \tag{3.2.2}$$

对于这一孤立的两能级系统的密度矩阵，在 $|1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，$|2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ 的表象下，定义为

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi| \tag{3.2.3}$$

因此，等效于波函数(3.2.1)的密度矩阵是

$$\begin{aligned}\rho &= \begin{pmatrix} c_1\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar} \\ c_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_2 t/\hbar+\phi)}\end{pmatrix}\begin{bmatrix} c_1^*\,\mathrm{e}^{+\mathrm{i}E_1 t/\hbar} & c_2^*\,\mathrm{e}^{+\mathrm{i}(E_2 t/\hbar+\phi)}\end{bmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_1c_1^* & c_1c_2^*\,\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_1-E_2)t/\hbar} \\ c_2c_1^*\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}(E_1-E_2)t/\hbar} & c_2c_2^*\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{3.2.4}$$

矩阵中的两个对角元分别表示发现体系处于这两个能量本征态的几率，而两个非

对角元表示叠加态的相干性. 两项都包含两个波函数之间的相对相位 ϕ. 任何波的干涉都与相位有直接的联系.

该体系所有力学量可以由此密度矩阵算出. 代表力学量的算符 $\hat{A}$ 的期待值是

$$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{tr}(\boldsymbol{\rho}\hat{A}) \tag{3.2.5}$$

式中,矩阵算符 tr 表示求括号内矩阵的迹. 这样能量的期待值可以由该体系的能量算符

$$\hat{E} = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

算出

$$\langle \hat{E} \rangle = \mathrm{tr}\left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\rho}\right) = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 \tag{3.2.6}$$

得到了与式(3.2.2)用波函数计算的完全相同的结果. 此例只是为了说明密度矩阵的定义和应用. 如本节一开始所说,描写一个体系的波函数往往并不存在,这时就只能使用密度矩阵的方法来处理.

3.2.2 混合态密度矩阵

式(3.2.1)描写的是两能级孤立体系的波函数. 像这种可由确定波函数描述的体系所处的状态称为纯态. 换句话说,一个纯态可以用希尔伯特空间中的一个态矢 $|\Psi\rangle$ 来表示. 到目前为止,我们所涉及的体系都是纯态. 上面我们用简单的例子说明了用密度矩阵代替态矢处理量子力学的孤立体系问题. 但对于实际的原子或分子体系,如多粒子问题,由于粒子之间的相互作用,不是一个孤立系统,整个系统不处于同一个态. 这样一个大的系统称为系综,包含不同的体系,处于不同的态. 因此往往找不到描写这一体系的波函数,所知道的只是某些统计性质. 这样的系综称为混合系综,所处的状态称为混合态. 系综的一些统计性质可以方便地与密度矩阵相联系. 混合态的密度矩阵可以用纯态 $|\Psi\rangle$ 及其在系综中出现的几率(权重) w_ψ 的权重和表示

$$\rho = \sum_\psi w_\psi |\Psi\rangle\langle\Psi| \tag{3.2.7}$$

式中, w_ψ 是系综中处于态 $|\Psi\rangle$ 的系统的几率. 表达式是对系综中所有的量子态求和,可以是分立的量子态,也可以是连续态(积分),可以是多重求和或积分. 例如(见式(2.5.7))

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \tag{3.2.8}$$

是希尔伯特空间中的任意态矢 $|\Psi\rangle$ 以本征函数簇 $\{|n\rangle\}$ 作为基矢的展开式. 将其代入式(3.2.7)得到相应的密度矩阵

$$\rho = \sum_\psi w_\psi \sum_n \sum_m c_n c_m^* |n\rangle\langle m| = \sum_n \sum_m \rho_{nm} |n\rangle\langle m| \tag{3.2.9}$$

假定一个系综总共包含 N 个体系，N_1 个体系处于同一个态 $|\Psi_1\rangle, \cdots, N_j$ 个体系处于同一个态 $|\Psi_j\rangle\cdots$，则 $\sum\limits_j N_j = N$，发现体系处于态 $|\Psi_j\rangle$ 的几率 w_j 为

$$w_j = \frac{N_j}{N} \quad \left(\sum_j w_j = 1\right)$$

为了说明混合态密度矩阵(3.2.7)，现考虑两能级的态矢

$$|\Psi_j(t)\rangle = c_{1j}(t)|1\rangle + c_{2j}(t)|2\rangle \tag{3.2.10}$$

对于这样一簇态矢，式(3.2.7)可写为

$$\rho = \sum_j w_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| \tag{3.2.11}$$

以矩阵形式表示为

$$\rho = \sum_j w_j \begin{pmatrix} |c_{1j}|^2 & c_{1j}c_{2j}^* \\ c_{2j}c_{1j}^* & |c_{2j}|^2 \end{pmatrix}$$

通常一个系综包含着量子态的某种分布. 例如，发现体系在两个本征态的几率相同，但相位 ϕ_j 不同，在振幅 c_1 和 c_2 之间均匀分布. 也就是式(3.2.10)在此特例中可写为

$$|\Psi_j\rangle = c_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar}|1\rangle + c_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2 t/\hbar}|2\rangle$$

此式与式(3.2.1)形式上相同. 相位 ϕ_j 表示本征态矢(即本征波函数)$|1\rangle$和$|2\rangle$之间的相对相位，在 $0\sim2\pi$ 是随机分布的. 因此由于相位的改变该系综有无穷多个连续分布的量子态，而发现一个态的相位在 $\phi\sim\phi+\mathrm{d}\phi$ 的几率是

$$w_\Psi = \begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}\phi}{2\pi} & (0<\phi<2\pi) \\ 0 & (\text{任何其他角度}) \end{cases}$$

因此密度矩阵(3.2.11)在此例中的具体形式是

$$\begin{aligned}\rho &= \sum_j w_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| \\ &= \int_0^{2\pi} \frac{\mathrm{d}\phi}{2\pi} \begin{pmatrix} c_1^2 & c_1 c_2 \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_1-E_2)t/\hbar} \\ c_1 c_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}(E_1-E_2)t/\hbar} & c_2^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_1^2 & 0 \\ 0 & c_2^2 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

上式计算中使用了积分式$\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\mathrm{d}\phi = 0$. 密度矩阵(3.2.8)的非对角元为零说明在此系综中的两个态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间由于相位的随机变化而原子相干性消失.

两能级体系密度矩阵的一般表示是

$$\rho = \begin{vmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{vmatrix}$$

四个矩阵元的意义分别为

$\rho_{11}=c_1c_1^*$　（粒子占据能态$|1\rangle$的几率）

$\rho_{12}=c_1c_2^*$　（正比于原子的复数电偶极矩，描写叠加态的相干性）

$\rho_{21}=c_2c_1^*=\rho_{12}^*$

$\rho_{22}=c_2c_2^*$　（粒子占据能态$|2\rangle$的几率）

非对角元ρ_{12}，ρ_{21}不为零的态称为相干态. 由于原子与光场相互作用而诱导的振荡电偶极矩，如系综中所有电偶极矩同相位，体系相干度最大. 密度矩阵的非对角元ρ_{12}，ρ_{21}正比于电偶极矩期待值.

和表示物理量的算符一样，密度矩阵的符号ρ也是密度算符$\hat{\rho}$.

3.2.3　密度矩阵随时间的演化——运动方程

描写密度矩阵随时间变化的运动方程可以从含时薛定谔方程得到. 现用态矢量进行运算，并将方程(3.1.1)写成

$$i\hbar|\dot{\Psi}\rangle=\hat{H}|\Psi\rangle \tag{3.2.12a}$$

两边取复数共轭

$$-i\hbar\langle\dot{\Psi}|=\hat{H}\langle\Psi| \tag{3.2.12b}$$

对式(3.2.7)两边微分并利用上式得到

$$\begin{aligned}\dot{\rho}&=\sum_{\psi}w_{\psi}[|\dot{\Psi}\rangle\langle\Psi|+|\Psi\rangle\langle\dot{\Psi}|]\\&=\frac{1}{i\hbar}\sum_{\psi}w_{\psi}[\hat{H}|\Psi\rangle\langle\Psi|-|\Psi\rangle\langle\Psi|\hat{H}]\\&=\frac{1}{i\hbar}[\hat{H}\sum_{\psi}w_{\psi}|\Psi\rangle\langle\Psi|-\sum_{\psi}w_{\psi}|\Psi\rangle\langle\Psi|\hat{H}]\\&=\frac{1}{i\hbar}[\hat{H}\rho-\rho\hat{H}]\end{aligned} \tag{3.2.13a}$$

或

$$i\hbar\dot{\rho}=[\hat{H},\rho] \tag{3.2.13b}$$

式中

$$[\hat{H},\rho]=[\hat{H}\rho-\rho\hat{H}]$$

方程(3.2.13a)的最后一个等式的成立是假定了哈密顿量$\hat{H}$对所有的态ψ都是相同的.

3.2.4　布洛赫矢量与光学布洛赫方程

本节介绍用布洛赫矢量来描写两能级原子体系特性的方法. 为了处理的方便，

假定电场沿 $\hat{\boldsymbol{e}}_x$ 方向，原子电偶极矩在此方向的分量 d_x 可由期待值算出：

$$d_x = -e\int \psi^*(t)x\psi(t)\mathrm{d}\tau \tag{3.2.14}$$

将叠加态波函数 ψ 的方程(3.1.4)代入式(3.2.14)得到两能级原子的电偶极矩

$$\begin{aligned} d_x(t) &= -e\int (c_1(t)\psi_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_1 t} + c_2(t)\psi_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_2 t})^* x(c_1(t)\psi_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_1 t} + c_2(t)\psi_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_2 t})\mathrm{d}\tau \\ &= -e(c_1 c_2^* X_{21} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t} + c_1^* c_2 X_{12} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}) \end{aligned} \tag{3.2.15}$$

式中，$\omega_0 = \omega_2 - \omega_1$；$X_{12} = \langle 1|x|2\rangle$；$X_{21} = \langle 2|x|1\rangle$；$X_{11} = X_{22} = 0$. 要计算由光场诱导的电偶极矩，需要知道双线性组合 $c_1 c_2^*$ 和 $c_1^* c_2$，即密度矩阵非对角元 ρ_{12}，ρ_{21}. 而两个对角元 $|c_1|^2$ 和 $|c_2|^2$，如前所述，反映了两能级粒子数的分布. 我们现在定义两个新的变量

$$\tilde{c}_1 = c_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t/2} \tag{3.2.16a}$$

$$\tilde{c}_2 = c_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta t/2} \tag{3.2.16b}$$

$\Delta = \omega - \omega_0$ 就是前面已提到的频率失谐量，即光场频率 ω 与 ω_0 之差. 由上式可以看到这并不影响粒子数的分布，即 $\tilde{\rho}_{11} = \rho_{11}$，$\tilde{\rho}_{22} = \rho_{22}$，但反映相干性的非对角元变成

$$\tilde{\rho}_{12} = \rho_{12} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t} \tag{3.2.17a}$$

$$\tilde{\rho}_{21} = \rho_{21} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta t} = \tilde{\rho}_{12}{}^* \tag{3.2.17b}$$

利用这两个相干量，电偶极矩可表示为

$$\begin{aligned} d_x(t) &= -eX_{12}\{\rho_{12} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t} + \rho_{21} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t}\} \\ &= -eX_{12}\{\tilde{\rho}_{12} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \tilde{\rho}_{21} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\} \\ &= -eX_{12}(u\cos\omega t - \upsilon\sin\omega t) \end{aligned} \tag{3.2.18}$$

式中，u 和 υ 分别为 $\tilde{\rho}_{12}$ 的实部与虚部(略去了系数 1/2)[①]

$$u = \tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21}$$

$$\upsilon = -\mathrm{i}(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21})$$

相干量 $\tilde{\rho}_{12}$ 和 $\tilde{\rho}_{21}$ 反映了原子电偶极矩对光波频率的响应.

为了得到 u 和 υ 与光场频率、失谐度以及与 ρ_{11}、ρ_{22} 之间的关系，现重写式(3.1.9a)和式(3.1.9b)如下：

$$\mathrm{i}\dot{c}_1 = c_2 \frac{\Omega}{2} \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\Delta t} \tag{3.2.19a}$$

$$\mathrm{i}\dot{c}_2 = c_1 \frac{\Omega}{2} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta t} \tag{3.2.19b}$$

如 3.1 节所说明，式中，$\Omega = \dfrac{dE}{\hbar}$，$d = \langle 1|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|2\rangle = \langle 2|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|1\rangle$，态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的电偶极跃迁矩在光场电矢量 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 方向的投影，就是上述的 $\hat{\boldsymbol{e}}_x$ 方向，为了简洁，去掉了 d 的下标，E 为光波电场振幅. 对式(3.2.16a)两边微分

---

① 设 $\tilde{\rho}_{12} = u + \mathrm{i}\upsilon$，$\tilde{\rho}_{21} = \tilde{\rho}_{12}^* = u - \mathrm{i}\upsilon$ 故实部 $u = \dfrac{1}{2}(\tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21})$，虚部 $\upsilon = -\dfrac{1}{2}\mathrm{i}(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21})$.

$$\dot{\tilde{c}}_1=\dot{c}_1 e^{-i\Delta t/2}-c_1 \frac{i\Delta}{2} e^{-i\Delta t/2}$$

上式两边乘以 i，将式(3.2.16a)和式(3.2.19a)代入后得到(用同样的步骤可得式(3.2.20b))

$$i\dot{\tilde{c}}_1=\frac{1}{2}(\Delta\tilde{c}_1+\Omega\tilde{c}_2) \tag{3.2.20a}$$

$$i\dot{\tilde{c}}_2=\frac{1}{2}(\Omega\tilde{c}_1-\Delta\tilde{c}_2) \tag{3.2.20b}$$

对式(3.2.17a)的 $\tilde{\rho}_{12}$ 关系式的时间微分

$$\dot{\tilde{\rho}}_{12}=\dot{\rho}_{12}e^{-i\Delta t}-i\Delta\rho_{12}e^{-i\Delta t}=(\dot{c}_1c_2^*+c_1\dot{c}_2^*)e^{-i\Delta t}-i\Delta\rho_{12}e^{-i\Delta t}$$

将式(3.2.19a)的 $\dot{c}_1$ 和式(3.2.19b)两边取复数共轭后的 $\dot{c}_2^*$ 代入上式后得到

$$\dot{\tilde{\rho}}_{12}=\dot{\tilde{\rho}}_{21}{}^*=-i\Delta\tilde{\rho}_{12}+\frac{i\Omega}{2}(\rho_{11}-\rho_{22}) \tag{3.2.21a}$$

对 $\tilde{\rho}_{22}$ 的时间微分 $\dot{\tilde{\rho}}_{22}=\dot{\tilde{c}}_2\tilde{c}_2^*+\tilde{c}_2\dot{\tilde{c}}_2^*$，利用式(3.2.19b)，并注意到 $\tilde{\rho}_{22}=\rho_{22}$，有

$$\dot{\rho}_{22}=-\dot{\rho}_{11}=\frac{i\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{21}-\tilde{\rho}_{12}) \tag{3.2.21b}$$

式中，第一个等式利用了归一化关系 $\rho_{22}+\rho_{11}=1$，表示上下能级粒子数(无耗散时)随时间等值反向变化关系. 这在 3.1.2 节已说明，即 $|c_1(t)|^2+|c_2(t)|^2=1$.

1. 布洛赫矢量

为了下面讨论的方便，重写上面得出的 u、υ 关系式，并以 w 表示两能级“粒子数之差”，有

$$\begin{cases} u=\tilde{\rho}_{12}+\tilde{\rho}_{21} \\ \upsilon=-i(\tilde{\rho}_{12}-\tilde{\rho}_{21}) \\ w=\rho_{11}-\rho_{22} \end{cases} \tag{3.2.22}$$

利用方程(3.2.21)，由 u、υ 关系式(3.2.22)得到

$$\begin{cases} \dot{u}=\Delta\upsilon \\ \dot{\upsilon}=-\Delta u+\Omega(\rho_{11}-\rho_{22}) \\ \dot{\rho}_{22}=\dfrac{\Omega}{2}\upsilon \end{cases} \tag{3.2.23}$$

再利用 $w=\rho_{11}-\rho_{22}$，上面三式最后所需要的结果是

$$\begin{cases} \dot{u}=\Delta\upsilon \\ \dot{\upsilon}=-\Delta u+\Omega w \\ \dot{w}=-\Omega\upsilon \end{cases} \tag{3.2.24}$$

用 u、υ 和 w 作为三维抽象空间($\hat{\boldsymbol{e}}_1,\hat{\boldsymbol{e}}_2,\hat{\boldsymbol{e}}_3$)中的三个分量，定义布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$

$$\boldsymbol{R}=u\hat{\boldsymbol{e}}_1+\upsilon\hat{\boldsymbol{e}}_2+w\hat{\boldsymbol{e}}_3 \tag{3.2.25}$$

再定义另一个矢量

$$\boldsymbol{W}=\Omega\hat{\boldsymbol{e}}_1+\Delta\hat{\boldsymbol{e}}_3 \tag{3.2.26}$$

其量值 $W=\sqrt{\Omega^2+\Delta^2}$，即一般情况下的拉比频率，参阅式(3.1.15)和式(3.1.12). 利用式(3.2.24)～式(3.2.26)，$\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{W}$ 的矢量积为

$$\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{W}=\begin{pmatrix}\hat{\boldsymbol{e}}_1 & \hat{\boldsymbol{e}}_2 & \hat{\boldsymbol{e}}_3\\ u & v & w\\ \Omega & 0 & \Delta\end{pmatrix}=\dot{u}\hat{\boldsymbol{e}}_1+\dot{v}\hat{\boldsymbol{e}}_2+\dot{w}\hat{\boldsymbol{e}}_3=\dot{\boldsymbol{R}} \tag{3.2.27}$$

2. 布洛赫球面

由方程 $\dot{\boldsymbol{R}}=\boldsymbol{W}\times\boldsymbol{R}$ 可知，$\dot{\boldsymbol{R}}$ 垂直于 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{W}$，因此 $\dot{\boldsymbol{R}}\cdot\boldsymbol{R}=0$，所以 $|\boldsymbol{R}|^2$ 为常数. 实际上，利用式(3.2.22)以及 $\rho_{11}=c_1c_1^*$，$\rho_{12}=c_1c_2^*$，$\rho_{12}^*=c_1^*c_2$，…密度矩阵元，不难证明在不考虑衰减时，$|\boldsymbol{R}|^2=|u|^2+|v|^2+|w|^2=1$. 因此矢量 $\boldsymbol{R}$ 的矢端描绘一个单位半径的球表面. 此球面称为布洛赫球，如图 3.2.1 所示. 另外，因 $\dot{\boldsymbol{R}}\cdot\boldsymbol{W}=0$，所以 $\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{W}=RW\cos\theta$ 也是常数. 对于固定拉比频率和失谐度的激发，即固定的场强和光波频率的激发，矢量 $\boldsymbol{W}$ 的长度 $W=\sqrt{\Omega^2+\Delta^2}$ 也是常数，因此布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 以恒定夹角 θ 的圆锥面环绕矢量 $\boldsymbol{W}$ 以角频率 W 旋转，这与陀螺轴线绕着竖直的重力场方向进动，或磁场中的磁矩绕磁场方向进动很相似. 布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 的旋转方向可根据式(3.2.27)两矢量叉乘的右手螺旋定则确定①. 布洛赫球面上点的位置代表两能级原子体系的量子态. 而布洛赫矢量的转动则表示量子态随时间的演化，它在三个轴上的投影 u、v、w 也相应地改变，这里既包含着粒子数分布的变化(w)，也包含着原子体系宏观电极化特性(电偶极矩)的变化(u，v). 下面我们根据图 3.2.1 从几何图像来考察几种特殊情形.

(1) $\boldsymbol{R}=w\hat{\boldsymbol{e}}_3$，布洛赫矢量指向球的南极($w=-1$)或北极($w=+1$)，分别对应于能态$|2\rangle$和$|1\rangle$.

(2) $\boldsymbol{R}=u\hat{\boldsymbol{e}}_1+v\hat{\boldsymbol{e}}_2$，代表赤道上的叠加态. 例如，$\boldsymbol{R}=u\hat{\boldsymbol{e}}_1$，$u=\pm1$，两个态分别是 $\dfrac{|1\rangle\pm|2\rangle}{\sqrt{2}}$；$\boldsymbol{R}=v\hat{\boldsymbol{e}}_2$，$v=\pm1$，两个态为 $\dfrac{|1\rangle\pm\mathrm{i}|2\rangle}{\sqrt{2}}$. 分别标在图 3.2.1(a)和(b)，图中略去了归一化因子 $1/\sqrt{2}$. 赤道上态的一般表示是 $\dfrac{|1\rangle+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}|2\rangle}{\sqrt{2}}$，其中 φ 是方位角，即布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 与 $\hat{\boldsymbol{e}}_1$ 的夹角，是态$|1\rangle$和$|2\rangle$之间的相对相位. 注意一个有趣的性质——球直径两端的量子态都是正交的.

(3) $\Delta=\omega-\omega_0=0$，共振激发，由式(3.2.26)，$\boldsymbol{W}=\Omega\hat{\boldsymbol{e}}_1$. 这表明 $\boldsymbol{R}$ 是在绕 $\hat{\boldsymbol{e}}_1$ 轴的圆锥面上运动. 旋转频率正是拉比频率 Ω. 一个特殊情况是，布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 始终

---

① 比较在平面上以半径 $\boldsymbol{r}$，角速度 $\boldsymbol{\omega}$ 做匀速圆周运动质点的运动方程 $\dot{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r}$.

垂直于 $\boldsymbol{W}$,在 $\hat{e}_2$-$\hat{e}_3$ 平面内绕大圆旋转. 如图 3.2.1(c)所示. 即 $\boldsymbol{R}\cdot\hat{e}_1=0$ 的情况. 其物理意义是,如果开始时所有粒子占据能态$|1\rangle$,在光场作用下,$\boldsymbol{R}$ 旋转半周后到达态$|2\rangle$,即 $w=+1\rightarrow w=-1$. 此时所有的粒子由态$|1\rangle$全部反转到态$|2\rangle$,再转过半周,又回到态$|1\rangle$. 如此以拉比频率 Ω 反复振荡. 也就是式(3.1.16)或图 3.1.2 曲线 1 所描述的情况.

(4) 当 $\Delta\neq0$ 时,因为 $\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{W}=RW\cos\theta$ 为常数,布洛赫矢量仍然以与 $\boldsymbol{W}$ 夹角为 θ 的圆锥面绕 $\boldsymbol{W}$ 旋转,$\theta=\arctan\left(\dfrac{\Omega}{\Delta}\right)$. 图 3.2.1(d)中绘出的圆锥面与布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 在 $\hat{e}_3$ 轴下方相切,表明在初始时刻所有粒子占据能态$|1\rangle(w=+1)$. 但在这种非共振情况下,布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 永远不会转到球的南极($w=-1$),即粒子不会全部反转到能态$|2\rangle$,如图 3.2.1(d)中圆锥面所示. 这也就是图 3.1.2 曲线 1 和 2 所描述的情况.

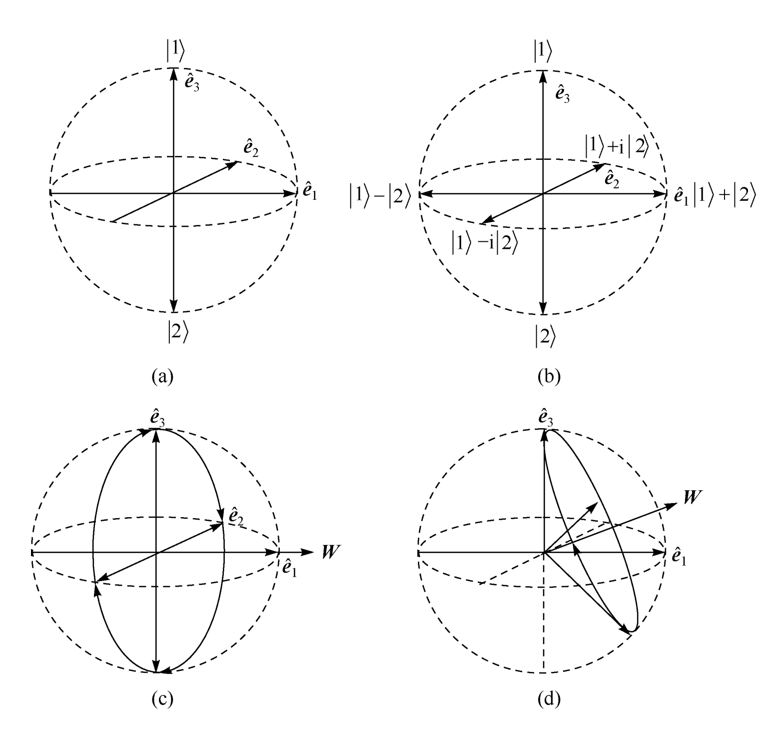


图 3.2.1　布洛赫球面

三维抽象空间($\hat{e}_1,\hat{e}_2,\hat{e}_3$)中的球面上点的位置,即布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 的矢端,代表两能级原子体系的量子态. 矢量 $\boldsymbol{W}$ 与光场的频率和失谐度有关. (a)布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}=w\hat{e}_3$ 指向球的北极($w=+1$)或南极($w=-1$),分别对应于能态$|1\rangle$和$|2\rangle$;(b)$\boldsymbol{R}=u\hat{e}_1+v\hat{e}_2$,代表赤道上的叠加态$(|1\rangle+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}|2\rangle)/\sqrt{2}$,图中标出了 $\varphi=0,\pm\pi/2,\pi$ 的 4 个态,略去了归一化因子 $1/\sqrt{2}$;(c)共振激发情况,$\Delta=0$,$\boldsymbol{R}$ 在绕 $\hat{e}_1$ 轴的圆锥面上运动,图中显示了一个特殊情况,$\boldsymbol{R}$ 始终垂直于 $\boldsymbol{W}$,在 $\hat{e}_2$-$\hat{e}_3$ 平面内绕大圆旋转,即 $\boldsymbol{R}\cdot\hat{e}_1=0$,粒子数的分布在态$|1\rangle$和态$|2\rangle$之间完全反转,以拉比频率 Ω 反复振荡;(d)非共振情况,$\Delta\neq0$,布洛赫矢量 $\boldsymbol{R}$ 以与 $\boldsymbol{W}$ 夹角 $\theta<90°$的圆锥面绕 $\boldsymbol{W}$ 旋转,但永远不会转到球的南极($w=-1$),即粒子不会全部反转到能态$|2\rangle$

3. 光学布洛赫方程

上面的讨论没有考虑衰减的影响.在考虑到衰减的情况下,方程(3.2.24)要加上衰减项.先讨论粒子数的衰减.在 3.1.4 节已作了有关说明.现在假定初始时刻($t=0$)粒子占据上能级$|2\rangle$,在无外场作用时($\Omega=0$),代表上能级粒子数的密度矩阵元 $\rho_{22}(t)$按 e 指数规律衰减:

$$\rho_{22}(t)=\rho_{22}(0)\mathrm{e}^{-\gamma t}$$

按 3.1.4 节的约定,两能级的衰减系数 $\gamma_1=\gamma_2=\gamma$,γ 就是能级$|2\rangle$的衰减系数(图 3.1.3).因此

$$\dot{\rho}_{22}(t)=-\gamma\rho_{22}(0)\mathrm{e}^{-\gamma t}=-\gamma\rho_{22}(t) \tag{3.2.28}$$

这样,原子在外场作用下($\Omega\neq 0$),加上衰减,方程(3.2.23)中的 $\dot{\rho}_{22}$应修正为

$$\dot{\rho}_{22}=-\gamma\rho_{22}+\frac{\Omega}{2}\upsilon$$

由 $w=\rho_{11}-\rho_{22}$和 $\rho_{11}+\rho_{22}=1$,并利用式(3.2.29),得到

$$\dot{w}=-2\dot{\rho}_{22}=-\Omega\upsilon-\gamma(w-1) \tag{3.2.29a}$$

这样我们就自然地在式(3.2.24)中反映粒子数变化的参数方程中加进了粒子数的衰减项.前面已说明,这种粒子数的衰减过程称为纵向弛豫,通常以纵向弛豫时间 T_1 表征.因此式(3.2.29a)可以写成

$$\dot{w}=-\Omega\upsilon-\frac{w-1}{T_1} \tag{3.2.29b}$$

现在我们讨论电偶极矩的衰减.

由式(3.2.28)

$$\dot{\rho}_{22}=\dot{c}_2c_2^*+c_2\dot{c}_2^*=-\gamma_2c_2c_2^*=-\frac{\gamma_2}{2}c_2c_2^*-\frac{\gamma_2}{2}c_2c_2^*$$

因此

$$\begin{cases}\dot{c}_2=-\dfrac{\gamma_2}{2}c_2\\[2ex]\dot{c}_2^*=-\dfrac{\gamma_2}{2}c_2^*\end{cases} \tag{3.2.30a}$$

设 γ_1 为能级$|1\rangle$的衰减系数,类似式(3.2.28),$\dot{\rho}_{11}=-\gamma_1\rho_{11}$,考虑 $\dot{\rho}_{11}=\dot{c}_1c_1^*+c_1\dot{c}_1^*$,得到

$$\begin{cases} \dot{c}_1 = -\dfrac{\gamma_1}{2} c_1 \\ \dot{c}_1^* = -\dfrac{\gamma_1}{2} c_1^* \end{cases} \tag{3.2.30b}$$

将式(3.2.30a)c_2^* 和式(3.2.30b)$\dot{c}_1$ 代入 $\dot{\rho}_{12} = \dot{c}_1 c_2^* + c_1 \dot{c}_2^*$，得到

$$\dot{\rho}_{12} = \dot{c}_1 c_2^* + c_1 \dot{c}_2^* = -\frac{\gamma_1}{2} c_1 c_2^* - \frac{\gamma_2}{2} c_1 c_2^*$$

$$= -\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \rho_{12} = -\gamma_{12} \rho_{12} \tag{3.2.31a}$$

$$\dot{\rho}_{21} = \dot{\rho}_{12}^* = -\gamma_{12} \rho_{21} \tag{3.2.31b}$$

式中

$$\gamma_{12} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$$

由此可见，粒子数的衰减，也导致电偶极矩的衰减(γ_1，γ_2 包含在 ρ_{12}，ρ_{21} 中). 另外，粒子之间的碰撞等原因可使原先同相位的电偶极子的相位受到扰动，产生退相位过程，宏观电极化特性改变，所以还要考虑相位衰减 γ_{ph}. 总的偶极子衰减系数(用 γ_d 表示)应为 $\gamma_d = \gamma_{12} + \gamma_{ph}$. 如 3.1.4 节已经说明，这种相位衰减称为横向弛豫，其弛豫的平均时间以 T_2 表示，$\gamma_d = 1/T_2$. 因此电偶极子的衰减对 u，υ 的影响是 $\dot{u} = -\gamma_d u$，$\dot{\upsilon} = -\gamma_d \upsilon$. 考虑到衰减，方程组(3.2.24)为

$$\begin{cases} \dot{u} = \Delta \upsilon - \gamma_d u \\ \dot{\upsilon} = -(\Delta u + \Omega w) - \gamma_d \upsilon \\ \dot{w} = -\Omega \upsilon - \gamma (w - 1) \end{cases} \tag{3.2.32a}$$

或

$$\begin{cases} \dot{u} = \Delta \upsilon - \dfrac{u}{T_2} \\ \dot{\upsilon} = -(\Delta u + \Omega w) - \dfrac{\upsilon}{T_2} \\ \dot{w} = -\Omega \upsilon - \dfrac{w - 1}{T_1} \end{cases} \tag{3.2.32b}$$

这就是光学布洛赫方程. 各变量和参数的物理意义小结如下：$\dot{u}$，$\dot{\upsilon}$ 表示电偶极矩的变化；$\dot{w}$ 反映粒子数的变化；$\Omega = \dfrac{dE}{\hbar}$是拉比频率，即二能级原子体系粒子数的分布在两能级之间反转的振荡频率；$\Delta = \omega - \omega_0$ 是频率失谐度，即光场频率与原子本征共振频率偏离度；T_1 为纵向弛豫时间，描写自发发射或其他非弹性过程产生的衰减；T_2 为横向弛豫时间，描写电偶极矩的衰减. 通常纵向弛豫时间比横向弛豫时间大得多，即 $T_1 \gg T_2$.

4. 布洛赫方程的稳态解

布洛赫方程的稳态解的条件是 $\dot{u}=\dot{\upsilon}=\dot{w}=0$. 如果无光辐射作用,原子稳定地处于低能态,这可以说是稳定态的一个特解. 现在我们讨论稳态解的一般情况. 假定在激光作用下,原子处于远大于激发态寿命的能态,即 $t\gg T_1\gg T_2$. 由方程(3.2.32b),$\dot{u}=0$ 和 $\dot{w}=0$ 分别得到

$$u=T_2\Delta\upsilon \tag{3.2.33}$$

$$w=1-T_1\Omega\upsilon \tag{3.2.34}$$

代入式(3.2.32b)中 $\dot{\upsilon}=0$ 的方程后得到

$$\upsilon=\frac{\Omega T_2}{1+\Omega^2 T_1 T_2+\Delta^2 T_2^2} \tag{3.2.35a}$$

将式(3.2.35a)代入式(3.2.33)和式(3.2.34)分别得到

$$u=\frac{\Delta\Omega T_2^2}{1+\Omega^2 T_1 T_2+\Delta^2 T_2^2} \tag{3.2.35b}$$

$$w=\frac{1+\Delta^2 T_2^2}{1+\Omega^2 T_1 T_2+\Delta^2 T_2^2} \tag{3.2.35c}$$

由式(3.2.35c)我们可以看到,在强场作用下,即 $\Omega\to\infty$,$w\to 0$,最终上下能级达到相等的粒子数稳定分布:$\rho_{22}=\frac{1-w}{2}=\frac{1}{2}$,$\rho_{11}=\frac{1}{2}$;也可看出,在无光场作用时,即 $\Omega=0$,$w=1$,$\rho_{11}=1$,粒子稳定地全部占据在低能态,这正是一开始所说明的情况. 另外,在共振的情况下,$\Delta=0$,$u=0$,υ 达到最大,即色散为零,吸收最大. 最后需指出,由 u 和 υ 的稳态解还可以求出宏观电极化强度和极化率.

3.3　原子的相干激发

3.3.1　原子-光场相干相互作用

考虑原子与光场相互作用的多步光电离过程,原子的相干效应包括两种可能情况. 激发到电离态的最后一个激发能级可能由几个叠加子能级组成. 从原理上讲,这些子能级在光脉冲激发的作用时间内可能出现相干叠加态,实验可以观察到光电离产物随时间而变化的振荡关系,这就是量子拍现象,将在 3.3.2 节介绍.

相干效应的第二种情况是,最后一个电离态与初态能级之间的粒子数分布出现以拉比频率的随时间的振荡. 这种现象在两能级或多重能级的体系都会出现,条件是拉比频率 Ω 必须远大于量子态的弛豫速率,即

$$\Omega=\frac{dE}{\hbar}\gg\frac{1}{T_2} \tag{3.3.1}$$

前面已说明，弛豫过程包括纵向弛豫和横向弛豫，分别以弛豫时间 T_1 和 T_2 表示. 总的弛豫速率为

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}$$

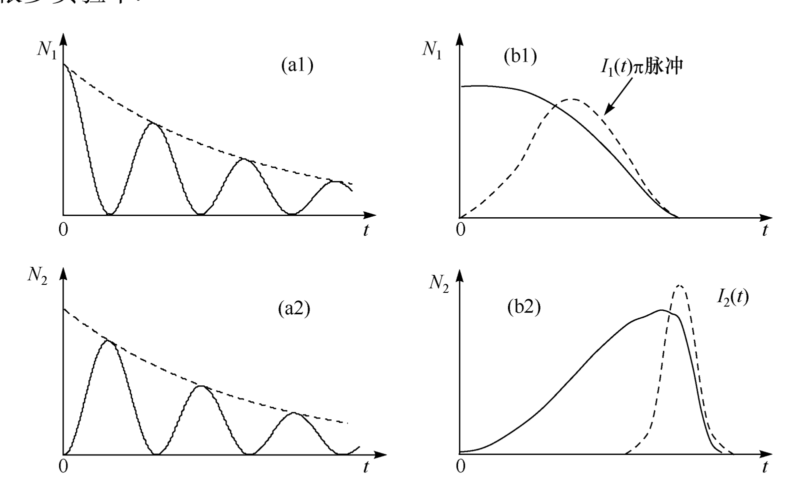
大多数情况 $T_2 \ll T_1$，也就是说横向弛豫比纵向弛豫过程快得多，即

$$\frac{1}{T_2} \gg \frac{1}{T_1}$$

所以式(3.3.1)中略去了 $1/T_1$. 横向弛豫是相位弛豫，满足式(3.3.1)条件的相互作用称为相干相互作用. 反之，不满足式(3.3.1)条件时，称为非相干相互作用. 由于弛豫过程很快，不会产生拉比振荡.

现在考虑一个两能级的简单体系. 假如有一足够强的单频相干光场可以诱导体系在能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的粒子数以拉比频率振荡. 能级之间的粒子数的变化引起电离产物的变化，因此可以观察得到光电流以拉比频率振荡，但离化速率必须小于拉比频率，否则因激发态粒子数衰减太快而观察不到这一现象. 图 3.3.1 表示两能级原子与光场相干相互作用时粒子数变化情况. 图 3.3.1(a1)和(a2)分别是能态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的粒子数变化曲线，图 3.3.1(a3)的虚线表示离化产物随时间的增长趋势，实际上因为激发能级粒子数的波动，离化产物也是带有少许波动的增长，图中未绘出.

还有一种光激发的情况如图 3.3.1(b)所示. 用一个 π 脉冲[①]激发使能级粒子数完全反转，然后再加一个强脉冲使原子离化. 这种激发方式被应用在原子分子光激发的很多实验中.



① 持续时间等于 π/Ω 的光脉冲称为 π 脉冲. π/Ω 正好是半个拉比周期，由图 3.1.2 可看出，半个拉比周期结束，能态 $|1\rangle$ 的粒子全部反转到能态 $|2\rangle$.

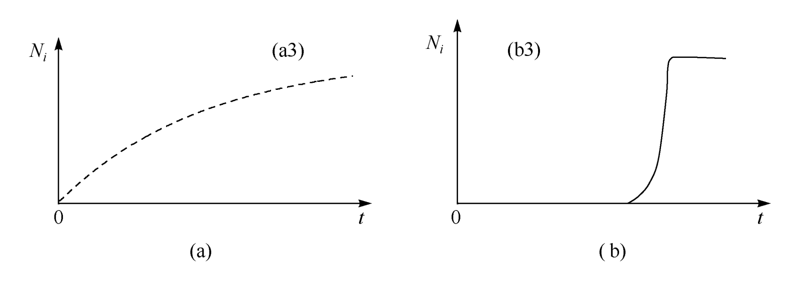


图 3.3.1　原子-光场相干相互作用

(a1)～(a3)在 $\Omega \gg 1/T_2$ 条件下两能级上粒子数变化情况：(a1)和(a2)分别是能态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的粒子数变化曲线，(a3)是离化产物变化曲线；(b1)～(b3)用一个 π 脉冲激发使粒子数完全反转：(b1)是加上 π 脉冲后能态 $|1\rangle$ 粒子数的变化；(b2)是 π 脉冲结束时第二个强脉冲使原子离化；(b3)是离化产物增长情况

3.3.2　量子拍原理与实验

量子拍，或称量子拍频，是一种量子干涉现象，类似于经典波动学中的“拍”. 首先回顾一下经典拍的情况. 如果将两个振动频率相近的音叉相互撞击(相当于外力同时作用于两个音叉)，就可以听到音叉振动的响声有周期性的起伏. 这就是两个音频波因干涉产生的拍. 这种现象的数学描述如下：角频率分别为 ω_1 和 ω_2 的两个简谐振动可表示为(假定两个振动初相位相同，并取其为零，振幅都等于 A)

$$\psi_1 = A\cos\omega_1 t, \quad \psi_2 = A\cos\omega_2 t$$

这样两个振动的叠加可写为

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 = A\cos\omega_1 t + A\cos\omega_1 t = 2A\cos\omega_{\mathrm{T}} t\cos\omega_{\mathrm{P}} t \tag{3.3.2}$$

式中，$\omega_{\mathrm{T}} = \dfrac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)$为调制频率；$\omega_{\mathrm{P}} = \dfrac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2)$为平均频率. 因为 ω_1 和 ω_2 很接近，所以 $\omega_1 - \omega_2 \ll \omega_1 + \omega_2$，即 $\omega_{\mathrm{T}} \ll \omega_{\mathrm{P}}$，因此合成振动就是以平均频率为 ω_{P} 的振动被频率为 ω_{T} 的缓慢变化的振动 $\psi_{\mathrm{T}} = 2A\cos\omega_{\mathrm{T}} t$ 所调制. 这种现象称为“拍”，拍频正好是两个简谐振动的差频，为调制频率的两倍. 图 3.3.2 表示两个频率相近的简谐振动产生的拍.

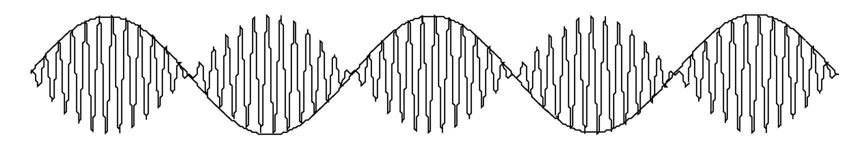


图 3.3.2　两个频率相近的简谐振动产生的拍

图中平均频率(快振动)为调制频率(慢振动)的 24 倍，拍频是调制频率的两倍

下面介绍产生量子拍的基本原理.

1. 基本原理

量子拍与经典拍很相似,如用激光脉冲将原子(或分子)同时激发到两个十分接近的能级时(激发频率相近),两个能级波函数的相干使得发射的荧光信号或受激发射光受到调制,调制频率也正好是两能级的差频. 现在我们用图 3.3.3(a)的四能级系统来说明产生量子拍的基本原理. 原子在初始时刻处于初态$|i\rangle$,激发态$|k\rangle$的两个子能级$|1\rangle$和$|2\rangle$极为接近. 要使激光脉冲能同时将原子从初态$|i\rangle$共振激发到态$|1\rangle$和$|2\rangle$,激光的频带宽度$\Delta\omega=\hbar/\Delta t$必须要大于两能级$|1\rangle$和$|2\rangle$的频率间隔$\omega_{12}=\omega_2-\omega_1$. 所以需要足够短的光脉冲以满足$\Delta\omega>\omega_{12}$的条件,才能使两个跃迁$|i\rangle\rightarrow|1\rangle$和$|i\rangle\rightarrow|2\rangle$同时被激发,即相干激发. 对于这样的相干激发态,在$t=0$时刻,可写成本征态$|1\rangle$和$|2\rangle$的相干叠加,即

$$\psi(t=0)=c_1\psi_1(0)+c_2\psi_2(0) \tag{3.3.3}$$

如果激发强度在$\Delta E_{12}=\hbar\omega_{12}$范围内为恒定值,则两个系数$c_1$和$c_2$分别正比于偶极跃迁矩阵元(由初态$|i\rangle$向激发态$|1\rangle$和$|2\rangle$跃迁)(参见 3.1.1 节)

$$d_{1i}=\langle\psi_1|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_i\rangle,\quad d_{2i}=\langle\psi_2|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_i\rangle \tag{3.3.4}$$

式中,$\boldsymbol{d}=e\boldsymbol{r}$是电偶极矩算符;$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$是辐射光的单位偏振矢量.

有了式(3.3.3)的初始叠加态$\psi(0)$,现在需要求$\psi(t)$随时间的演化. 本征态$|1\rangle$和$|2\rangle$的含时波函数为

$$\psi_k(t)=c_k\psi_k(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_kt/\hbar}=c_k\psi_k(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_kt}\quad(k=1,2)$$

在$t=0$时刻过后,即$t>0$时,考虑到激发态$|1\rangle$和$|2\rangle$衰变到末态$|m\rangle$,并引入以衰减系数为γ_1和γ_2的指数衰减因子$\mathrm{e}^{-\gamma_1t}$和$\mathrm{e}^{-\gamma_2t}$,叠加态为

$$\psi(t)=c_1\psi_1(0)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}\omega_1+\gamma_1)t}+c_2\psi_2(0)\mathrm{e}^{-(\mathrm{i}\omega_2+\gamma_2)t} \tag{3.3.5}$$

式中,$\omega_{km}=(E_k-E_m)/\hbar$. 从式(3.2.5)可以看到,该体系包含两个不同角频率的振荡. 现假定能态$|1\rangle$和$|2\rangle$以辐射形式向末态$|m\rangle$衰变,如果用探测器测量来自两个能级的总的荧光,因荧光信号强度$I(t)$与偶极跃迁矩阵元$\langle\psi_m|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi(t)\rangle$(由叠加态$|\psi(t)\rangle$向末态$|m\rangle$跃迁)的平方成正比,所探测到的荧光信号$S(t)$为

$$S(t)\propto I(t)=C\,|\langle\psi_m|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi(t)\rangle|^2 \tag{3.3.6}$$

式中,C是常数. 由式(3.3.3)~式(3.3.5),并设$\gamma_1=\gamma_2=\gamma$,可得

$$I(t)=C\mathrm{e}^{-\gamma t}(A+B\cos\omega_{21}t) \tag{3.3.7}$$

式中

$$A=c_1^2\,|\langle\psi_m|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_1\rangle|^2+c_2^2\,|\langle\psi_m|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_2\rangle|^2$$

$$B=2c_1c_2|\langle\psi_m|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_1\rangle|\cdot|\langle\psi_m|\boldsymbol{d}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}|\psi_2\rangle|$$

方程(3.3.7)描写了一个以频率$\omega_{21}=(E_2-E_1)/\hbar$调制的指数衰减过程. 从图 3.3.3(b)可以看出,就是在荧光强度衰减信号曲线上叠加了一个调制的拍频振

荡. 之所以称为量子拍,是因为该过程是由两个相干激发能态的波函数的干涉引起的,属于量子干涉现象. 如果只激发一个能级,就不会出现这种现象,这类似于光波的杨氏双缝干涉实验. 量子拍频现象可以这样理解:当原子被激发后再辐射光子时,如果探测的是总的荧光,就无法区分是跃迁$|1\rangle\to|m\rangle$还是$|2\rangle\to|m\rangle$. 按量子力学的一般规律,两个不可区分过程的几率振幅是两个相应过程振幅之和,所观察到的信号是振幅和的平方,其中的交叉项包含着相位因子,反映了干涉的存在. 这在本书其他章节还会遇到.

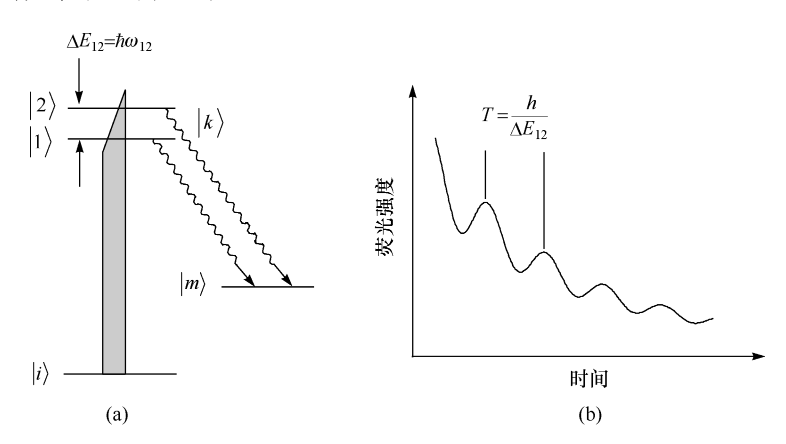


图 3.3.3　能级$|1\rangle$和$|2\rangle$的相干激发示意图(a)及荧光衰减信号的量子拍(b)

探测量子拍频信号的方法,也就是量子拍频光谱,可以用来研究原子、分子或自由基,如测量精细结构、朗德 g 因子、电偶极矩、分子转动常数、非对称分裂以及振动能级的非谐性等. 下面我们用两个例子说明量子拍频测量方法与结果.

2. 激发态塞曼分裂子能级量子拍实验

现在介绍用脉冲染料激光作为激发光源的第一个量子拍实验[1],其目的是要演示使用脉冲激光产生量子拍的可行性. 实验研究了相干弛豫过程,记录了镱(Yb)原子塞曼分裂子能级 $M=+1$ 和 $M=-1$ 之间的量子拍频信号,测量了激发态能级寿命、能级间隔,并由此得到了$^3\mathrm{P}_1$ 能级的朗德 g_J 因子.

实验装置如图 3.3.4 所示. 激光光源为 100kW 的脉冲氮分子泵浦的染料激光器,重复率为 30Hz. 场强约 0.714 Oe① 的静磁场使 Yb 原子的$^3\mathrm{P}_1$ 的子能级 $M=\pm1$ 分裂成几兆赫兹. 原子束、激光束与磁场方向相互垂直. 激光波长调谐在 5556Å,将 Yb 原子从 $6\mathrm{s}^{2}\,{}^1\mathrm{S}_0$ 基态共振激发到 $6\mathrm{s}6\mathrm{p}\,{}^3\mathrm{P}_1$. 激发光的偏振方向与磁场垂直,以便$^3\mathrm{P}_1$的子能级 $M=\pm1$ 被相干激发. 因激光脉冲宽度为 7ns,远小于 Yb 原子 $6\mathrm{s}6\mathrm{p}\,{}^3\mathrm{P}_1$

① 在真空中,磁场强度 $H=1$ Oe(奥斯特)相当于磁感应强度 $B=1$G(高斯),$1\mathrm{G}=10^{-4}$T(特斯拉).

的能级寿命，足以记录下荧光衰减信号. 荧光信号通过第二个偏振片由光电倍增管接收，并在示波器上显示. 图 3.3.5 是单次脉冲激发信号，被 100% 调制的拍频荧光衰减曲线清晰可见. 由被调制的荧光衰减曲线可估算出调制频率. 10 个振荡周期约占 6.7 格，500ns/格，因此调制频率为 2.99MHz. 由实验结果得到的激发态 $6s6p^3P_1$ 的衰减时间(荧光强度衰减到最大值的 1/e 的时间)是 860ns. 朗德 g_J 因子可由下式算出：

$$\omega_Z = \frac{g_J \mu_B B}{\hbar} \tag{3.3.8}$$

式中，ω_Z 为塞曼分裂的能级间隔(拉莫尔进动频率)，此处是 $^3P_1$ 能级 $M=\pm 1$ 和 $M=0$ 之间的频率间隔(图 3.3.5(c))，因此式(3.3.7)中的振荡频率(此处即 $M=\pm 1$ 两能级之间的频率间隔) $\omega_{12}=2\omega_Z=2.99\text{MHz}$；$\mu_B$ 为玻尔磁子；B 为磁感应强度. 由式(3.3.8)可计算出 $g_J(6s6p^3P_1)=1.4969$，这与光学双共振方法[2]得到的结果 1.4928 相当符合.

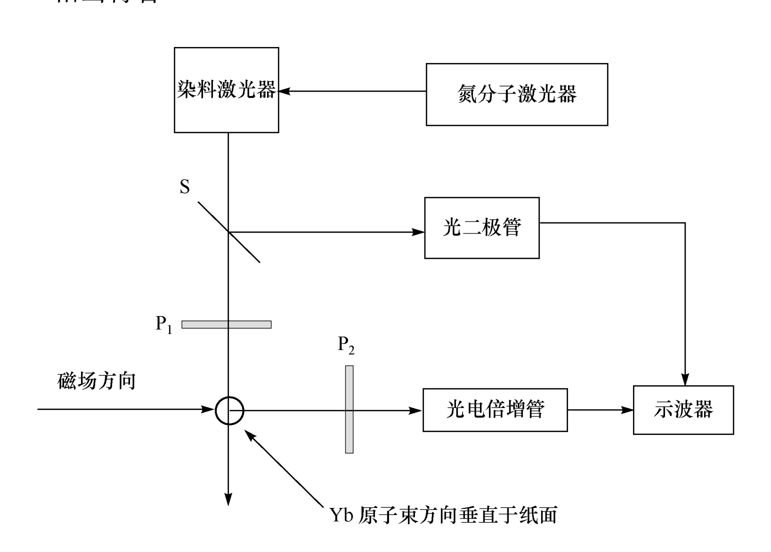


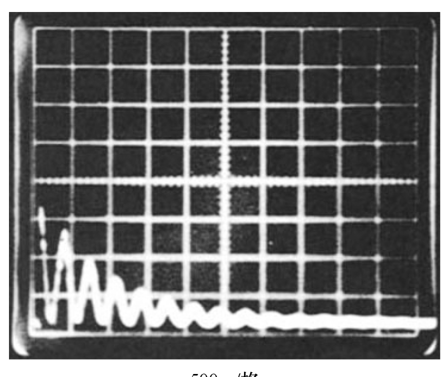
图 3.3.4 镱(Yb)原子荧光量子拍实验装置示意图

S 为分束片，P_1、P_2 为偏振片，偏振方向垂直于磁场

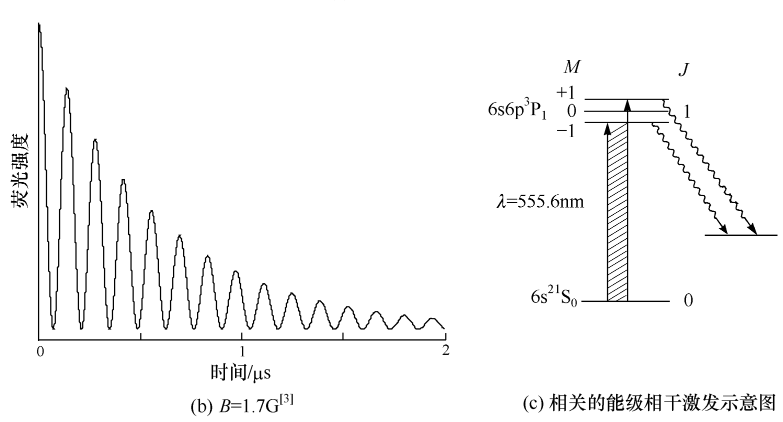
图 3.3.5(b)是由光电倍增管接收，通过瞬态数字转换仪得到的衰减信号曲线[3]. 所加磁场 $B=1.7\text{G}$. 由此图可估算出振荡频率 $\omega_{12}\approx 7.25\text{MHz}$，得到 $g_J\approx 1.5$.

3. 基态子能级干涉量子拍实验

在上述激光激发荧光实验之后，多种观察量子拍频的方法相继出现，如受激发射、光吸收、电场离化及多光子电离等. 发射和吸收过程的量子拍的基本差别如



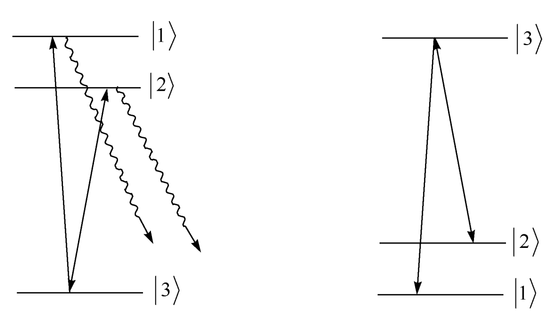
(a) B=0.714G[1]



(b) B=1.7G[3]　　(c) 相关的能级相干激发示意图

图 3.3.5　镱(Yb)原子激光脉冲共振激发($6s^{2\,1}S_0 \to 6s6p\,^3P_1$)
塞曼分裂子能级的荧光量子拍信号

图 3.3.6所示. 辐射光的量子拍频实验,如上述荧光衰减实验是典型的 V 型(图 3.3.6(a))三能级耦合方式,这是通过受激发射过程探测激发态子能级之间的干涉. 另一种是 Λ 型耦合方式(图 3.3.6(b)),这种耦合方式是通过光吸收过程观察基态子能级之间的瞬态相干过程.



(a) V型耦合——通过受激发射探测量子拍　(b) Λ型耦合——通过吸收探测量子拍

图 3.3.6　瞬态相干三能级耦合方式

现在介绍一个属于Λ型三能级耦合方式，通过测量透射光强的变化观察基态量子拍的实验. 这种方法基于时间分辨偏振光谱技术，使用强泵浦光和弱探测光分别来激发原子(制备原子相干态)和探测透射光强的变化. 如图3.3.7所示，样品盒置于两个正交偏振器(偏振片或偏振棱镜)之间，P_1、P_2分别是起偏器和检偏器. 样品置于磁场中，泵浦光束及其偏振方向与磁场相互垂直，导致原子的基态子能级$m=\pm 1$的塞曼分裂. 基态子能级的相干使样品产生诱导各向异性. 这样因基态相干引起的量子拍频信号就可以由透过样品的探测光束监视并记录. 如果探测光束是同一光源分出的脉冲光，需要通过一光学延迟线延迟若干毫微秒. 如果不考虑时间分辨，也可另用一连续光源作为探测光束. 如图3.3.8所示，是将圆偏振的泵浦光调谐到钠原子的D1或D2线跃迁频率，由一非常弱的连续波染料激光作为探测光束监测，所得到的钠原子基态塞曼分裂子能级的相干拍频信号. 需说明的是，这是单次测量的输出信号，是由光电倍增管接收在瞬态记录仪上显示的照片. 关于基态相干量子拍的更多实验结果可参阅文献[4]、[5]，有关偏振光谱的详细讨论可参阅本书第6章6.5节.

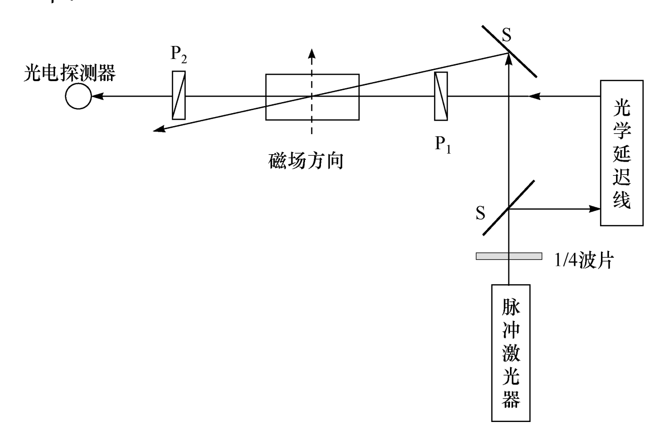


图3.3.7　偏振光谱拍频实验装置示意图

S为分束片，P_1、P_2为正交偏振片，偏振方向垂直于磁场

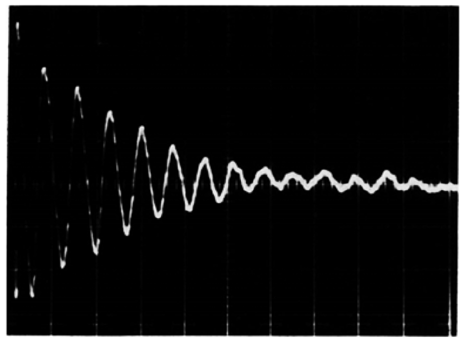


图3.3.8　钠(Na)原子基态塞曼分裂子能级量子拍频信号(偏振光谱测量)[5]

3.4　原子的共振激发与电离

3.4.1　激发态自电离共振

本节介绍自电离态的基本概念，并以实际例子说明自电离共振现象，讨论法洛线型及 q 参数对线型的影响. 最后介绍长寿命自电离态的两个实验结果.

1. 自电离态

自电离态就是位于电离限之上的分立束缚态. 通常因双电子激发而形成. 假如在双价或多个价电子原子中两个电子被激发后，其总激发能量大于一个价电子被激发到电离态所需最小能量(即电离限)，这样原子就处于第一电离区而形成自电离态. 对于分子，单电子激发就可以形成自电离态，只要电子激发能与振动或转动能量之和超过电离能. 例如，一个电子被激发到中性分子的里德伯态就就属于这种情况.

现用图 3.4.1 示意地加以说明. 基态$|g\rangle$通过电场(激光场)相互作用 D_{ga} 和 D_{gc} 分别与电离限之上的束缚态$|a\rangle$和连续态$|c\rangle$相耦合，而束缚态$|a\rangle$和连续态$|c\rangle$之间的组态混合使激发到束缚态$|a\rangle$的原子由于组态相互作用 V_{ac} 可以自动转移到连续区而电离.

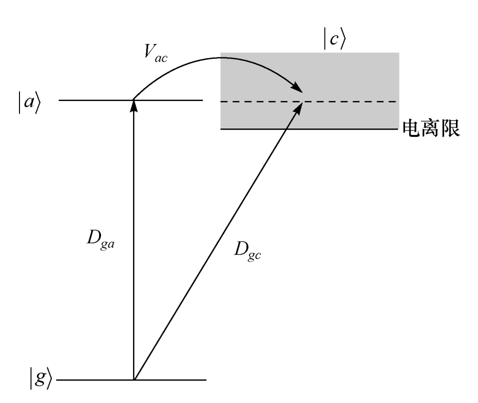


图 3.4.1　原子激发态自电离过程示意图

基态$|g\rangle$通过电场(激光场)相互作用 D_{ga} 和 D_{gc} 分别与分立束缚态$|a\rangle$和连续态$|c\rangle$相耦合，而束缚态$|a\rangle$和连续态$|c\rangle$之间的组态混合使激发到束缚态$|a\rangle$的原子由于组态相互作用 V_{ac} 可以自动转移到连续区而电离，这种电离过程称为自电离

以上所说明的就是自电离和自电离态物理概念的基本描述. 需说明的是，原子或分子可以由多个能态的分立谱与多个连续态相互作用而形成不同的自电离态. 自电离态的研究对理解、识别和解释多电子原子和分子光谱，研究电子关联效

应等有重要意义.

2. 氦原子的自电离共振

只有两个电子的氦(He)原子最适合用来说明与自电离相关的电子动力学过程.现在我们就以氦原子为例来具体说明自电离态的形成及其共振吸收峰的特点.氦原子有两套能级,分别是单重态和三重态.两套能级之间没有跃迁.假如以适当能量使氦原子由基态 $1s^2$ 激发到 $2s2p\,^1P_1^0$ 态,即两个价电子分别被激发到单重态的 2s 和 2p 能级形成双电子激发态,其总激发能为 60.1eV(即相对于基态的总束缚能量),大于一个价电子被激发到电离态所需能量 24.58eV(第一电离能).因此 $2s2p\,^1P_1^0$ 能级在其第一电离能之上 35.42eV,即在第一电离能区之内而形成自电离态.这种激发态的衰变有两种可能方式:

自电离衰变——无辐射但释放电子

$$\mathrm{He(2s2p)} \longrightarrow \mathrm{He^+(1s)} + e^- \tag{3.4.1a}$$

或辐射跃迁衰变

$$\mathrm{He(2s2p)} \longrightarrow \mathrm{He(1s2s)} + h\nu \tag{3.4.1b}$$

这两个过程以前者为主.自电离可以看成分立态和连续态的叠加,衰变速率随自电离态与连续态的耦合程度而增加.自电离通道的存在减小了分立态的寿命,使能级展宽.

根据文献[6]复制的图 3.4.2 可以看出 $2snp\,^1P_1^0$ 在连续区中的双电子激发自电离谱,即在平滑吸收线上叠加的一系列自电离峰.位于 206.71Å(60.1eV)处的共振峰就是由 He 的 $2s2p\,^1P_1^0$ 态形成的,峰宽为 0.038eV(306cm^{-1});在大约 194.78Å(63.8eV)处的第二个高峰则是由 $2s3p\,^1P_1^0$ 态产生的.其他几个峰归因于更高激发态.最后可见的一个峰对应于波长 189.98Å(65.4eV),为线系限.实验是使用同步辐射光作为光源来测量 He 的吸收光谱.图 3.4.2 的吸收曲线对应于波长 175～245Å 的扫描范围.相当于光子能量 71.04～50.74eV.图中只显示了部分数据点.

3. 法洛共振线型与 q 参数

由图 3.4.2 可见吸收曲线是非对称的. 这是由于分立态与连续态之间的干涉,导致自电离共振线型的非对称性. 这种线型称为法洛(Fano)线型. 从图中可以看到几个峰都有几乎相同的不对称性.根据法洛的理论[7],对于单一的分立态和单一的连续态之间的干涉,共振吸收线型可以写成以下形式:

$$f(\varepsilon)=\frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} \tag{3.4.2}$$

式中

$$q=\frac{\langle\Phi|T|i\rangle}{\pi V_E^*\langle\psi_E|T|i\rangle},\quad \varepsilon=\frac{E-E_\varphi-F}{\pi|V_E|^2} \tag{3.4.3}$$

其中，q 为非对称参数；ε 为以共振半宽为单位的无量纲能量. 两个参数表达式(3.4.3)中的$\langle\Phi|T|i\rangle$是初态 i(相当于示意图 3.4.1 中的$|g\rangle$)和态 Φ 之间的跃迁矩阵元，而 Φ 是分立束缚态 φ 与连续态组态混合后的修正分立态

$$\Phi=\varphi+P\int \mathrm{d}E'\,\frac{V_{E'}\psi_{E'}}{E-E'} \tag{3.4.4}$$

式中，φ 是没有与连续态相互作用的分立束缚态(相当于自电离过程示意图 3.4.1 中$|a\rangle$的实线)；P 表示求积分的柯西主值①；$\psi_{E'}$ 是没有与分立态相互作用(未受微扰)的连续态. 矩阵元 $V_{E'}=\langle\psi_{E'}|V|\varphi\rangle$反映了组态相互作用的强度.

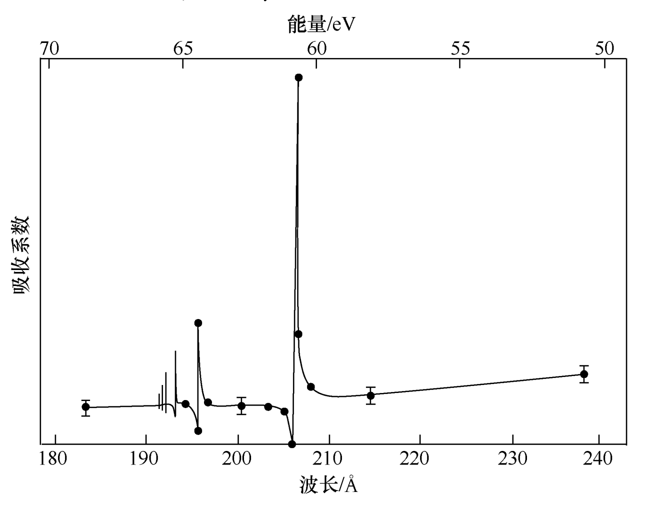


图 3.4.2　氦(He)原子双电子激发自电离谱[6]

位于 206.71Å 处的共振峰是由 He 的 $2s2p\,^1P_1^0$态形成的

---

① 定积分$\int_a^b f(x)\mathrm{d}x$ 的可积条件是，积分区间$[a,b]$是一个有界区间且被积函数 $f(x)$ 在闭区间$[a,b]$上有界连续. 如有一个条件不满足，则称为反常积分(或广义积分). 两类反常积分的柯西主值定义如下：对无穷区间上的广义积分，如果极限 $\lim\limits_{a\to+\infty}\int_{-a}^{a}f(x)\mathrm{d}x$ 存在，此极限为$\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\mathrm{d}x$ 的柯西主值，记为

$$P\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\mathrm{d}x=\lim_{a\to+\infty}\int_{-a}^{a}f(x)\mathrm{d}x$$

对于第二类反常积分，设 $f(x)$ 在积分区间内存在奇点 x_0，则柯西主值为(假定下式中极限存在)

$$P\int_{-\infty}^{-\infty}f(x)\mathrm{d}x=\lim_{\delta\to0}\left\{\int_{-\infty}^{x_0-\delta}f(x)\mathrm{d}x+\int_{x_0+\delta}^{-\infty}f(x)\mathrm{d}x\right\}$$

式(3.4.3)的 q 表达式中,$\langle\psi_E|T|i\rangle$是初态 i 和能量为 E_φ 的连续态 ψ_E 之间的跃迁矩阵元. ψ_E(相当于图 3.4.1 中连续区内的虚线) 和 φ 具有相同的能量 E_φ,因此图中虚线和实线绘在同一条水平线上.

由于组态相互作用分立激发态 φ 以平均寿命 $\Delta\tau=\dfrac{\hbar}{2\pi|V_E|^2}$自电离. 由不确定性原理 $\Delta\tau\cdot\Delta E\sim\hbar$,可知 $\Delta E\sim2\pi|V_E|^2$,ΔE 就是自电离的共振宽度 Γ. 由此式(3.4.3)的 ε 可以写为

$$\varepsilon=\frac{E-(E_\varphi+F)}{\Gamma/2}=\frac{E-E_r}{\Gamma/2} \tag{3.4.5}$$

因此 ε 描述了入射光子能量 E 与共振中心能量 $E_r=E_\varphi+F$ 的偏离. 这样,ε 可以看成以$\Gamma/2$ 为单位,相对于共振中心的能量量度. F 是反映分立态和连续态相互作用程度的因子(能量量纲), 表示共振能量的漂移量. 例如,对 He 原子双电子激发,所测量的共振能量 $E_\varphi+F(E)=60.1\text{eV}$(图 3.4.2). 而 2s2p $^1P_1^0$ 态(即分立激发态 φ) 的束缚能 E_φ 的计算值是 61.2eV,因此 $F=1.1\text{eV}$. 由此可知,实验上只能测量到 $E_\varphi+F(E)$,而测不到 E_φ, 因为测量值包含了 F. 也就是说测量过程包含了分立态和连续态的相互作用.

现在讨论法洛线型式(3.4.2). 由此式可知,共值永不小于零,且有两个极值. 第一个极值位置在 $\varepsilon=-q$ 处,在这一点曲线达到最小值,即吸收完全等于零,与共振中心偏离为

$$E-E_r=-\frac{q\Gamma}{2} \tag{3.4.6}$$

在 $\varepsilon=\dfrac{1}{q}$时出现另一个极值点, 此时曲线达到最大值

$$f\left(\varepsilon=\frac{1}{q}\right)=q^2+1 \tag{3.4.7}$$

与共振中心偏离为

$$E-E_r=\frac{\Gamma}{2q} \tag{3.4.8}$$

图 3.4.3 是 He 的双电子激发态 2s2p $^1P_1^0$的共振吸收曲线[6], 即图 3.4.2 的主峰部分. 数据点是根据吸收谱线照片上的密度确定的. 曲线是由式(3.4.2)对全部数据的拟合得到的. 当 $q=-2.80\pm0.25$,$\Gamma=(0.038\pm0.004)\text{eV}$ 时为最佳拟合. 为减小统计误差,数据点是六次实验的平均值. 由此图可见,在实验误差范围内,法洛线型公式与实验数据符合得非常好. 注意图中有一个吸收完全等于零的点,这就是上述 $\varepsilon=-q$ 的第一个极值点. 此例中的 $\varepsilon=2.80$. 由式(3.4.6)计算出此峰与共振中心偏离约为 0.05eV,可参考图 3.4.3 上方水平轴. 而图中最大值与

共振中心偏离，由式(3.4.8)计算为 -0.0068eV，几乎与共振中心重合．由图清晰可见．

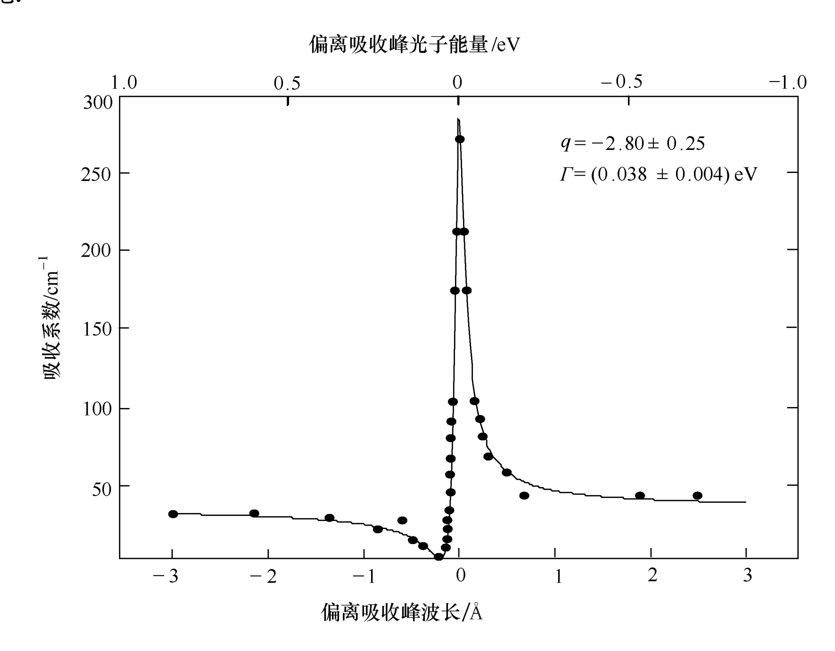


图 3.4.3　He 原子双电子激发态 $2s2p\ ^1P_1^0$ 的共振吸收曲线

数据点是根据吸收谱线照片上的密度确定的[6]．实线是由法洛公式(3.4.2)对全部数据的拟合曲线．图中的 q，Γ 参数为最佳拟合数据．吸收完全等于零，即 $\varepsilon+q=0$ 的这一点，$\varepsilon=2.80$

现在考虑 q 值的变化对共振线型的影响．根据法洛公式(3.4.2)所作出的几个不同 q 值的曲线，如图 3.4.4 所示．$q>0$ 和 $q<0$ 的曲线是对称的，如图 3.4.4(b) $q=2$ 及$q=-2$ 的两曲线所示．曲线峰值是 $1+q^2$(式(3.4.7))，而零点在 $\varepsilon=-q$ 处．当 $|q|\to\infty$时，非对称的法洛线型逐渐转化为对称的洛伦兹线型．图中 $q=200$的曲线看上去已是洛伦兹线型了，这一点具有重要的物理意义．如前所述，由于分立态与连续态之间的干涉导致自电离共振线型的非对称性．当 q 值逐渐增大时，曲线逐渐趋于对称，这说明分立态与连续态之间的干涉减弱．这从式 (3.4.3)也可看出，式中 q 参数可表述为两个跃迁振幅之比：分子$\langle\Phi|T|i\rangle$所表示的意义是由初态直接到修正分立态的跃迁矩；分母 $V_E^*\langle\psi_E|T|i\rangle=\langle\varphi|V|\psi_E\rangle\cdot\langle\psi_E|T|i\rangle$ 所表示的意义是原子先跃迁到连续态，再通过连续-分立态耦合进入分立态的跃迁．当连续-分立态耦合作用消失，即 $V_E^*=\langle\varphi|V|\psi_E\rangle=0$ 时，$q=\infty$．同时分子$\langle\Phi|T|i\rangle$中的修正分立态 Φ 要由没有与连续态相互作用的分立束缚态 φ 代替 (式(3.4.4)第二项等于零)．这就是纯分立态跃迁的情形，因此是洛伦兹线型．

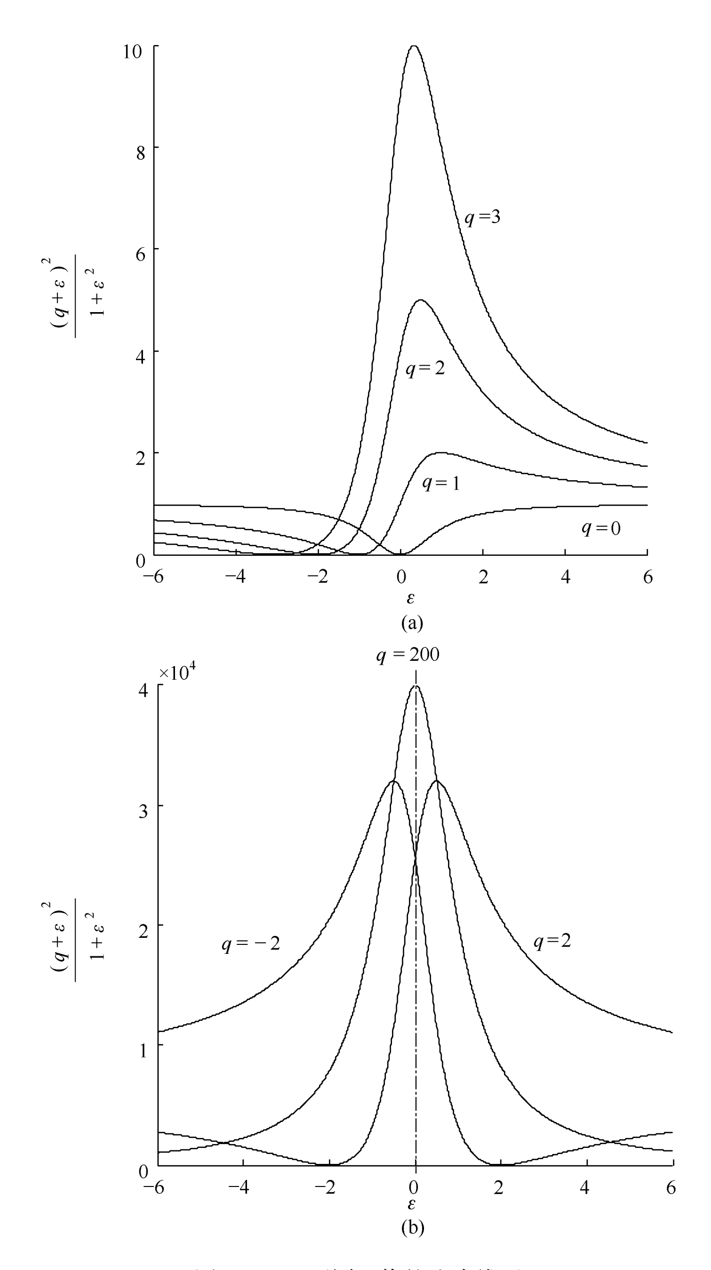


图 3.4.4　不同 q 值的法洛线型

$q>0$ 和 $q<0$ 的曲线是对称的，如图(b)$q=2$ 及 $q=-2$ 的两曲线所示．当 $|q|\to\infty$时，非对称的法洛线型转化为对称的洛伦兹线型．图(a)$q=200$ 的曲线看上去已是洛伦兹线型了；图(b) $|q|=2$ 的两曲线峰值等于 5，整个曲线放大了 6400 倍，以便与 $q=200$ 的曲线在同一坐标中比较其线型．该图是根据法洛线型公式(3.4.2)用 MATLAB 编程绘制的

法洛非对称线型实际上也是因双通道跃迁的量子干涉效应(参见第 5 章)引起的. 如上所述,两个通道是从初态分别向连续态和分立激发态的跃迁. 如果在激发过程中避免两个通道的耦合作用,所探测到的曲线将呈洛伦兹线型. 所谓孤立(原子)实激发(ICE)的方式就是这样的过程. 对于两个价电子 ns^2 的原子,先由两束激光分两步激发一个电子使原子到达第一电离阈以下的里德伯态,经短暂延迟后,第三束激光再将另一个价电子(常称为实电子) 进行共振激发. 这样分开激发两个价电子就消除了两通道跃迁过程的干涉. 文献[8]首先报道了使用这一激发方式研究 Sr 原子的自电离里德伯态. 如图 3.4.5 所示,波长 $\lambda_1=4609\text{Å}$ 的激光将 Sr 原子从基态 $5s^2$ 激发到 5s5p 中间态,第二束激光($\lambda_2=4194\text{Å}$)将原子进一步激发到束缚里德伯态 5s20s,经暂短延迟后,波长 $\lambda_3=4218\text{Å}$ 的激光激发另一个 5s 电子使 Sr 原子形成自电离态 $5p_{1/2}20s$. 再经 0.5μs 延迟后施加一引出电场使自电离产生的离子飞向探测器. 通过调谐第三束激光波长 λ_3,就可以获得自电离 $5p_{1/2}nl$ 里德伯态的光谱.

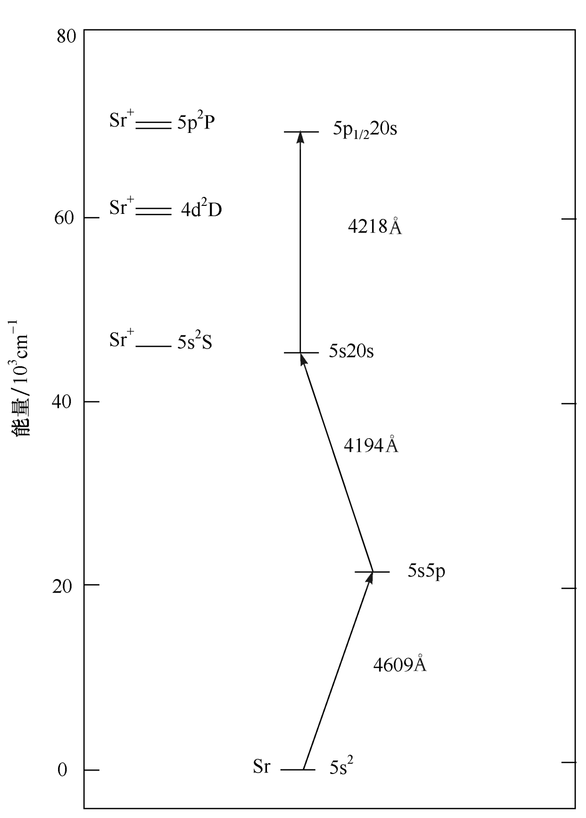


图 3.4.5　Sr 原子孤立实激发相关跃迁能级图[8]

现在以实际例子来说明不同电离方式所得到的曲线线型. 图 3.4.6 是采用 ICE 技术得到的 Ba 原子 $6p_{1/2}19s$ 和 $6p_{3/2}19s$ 自电离态的实验光谱[9]，可以看到两曲线均呈现对称的洛伦兹线型。

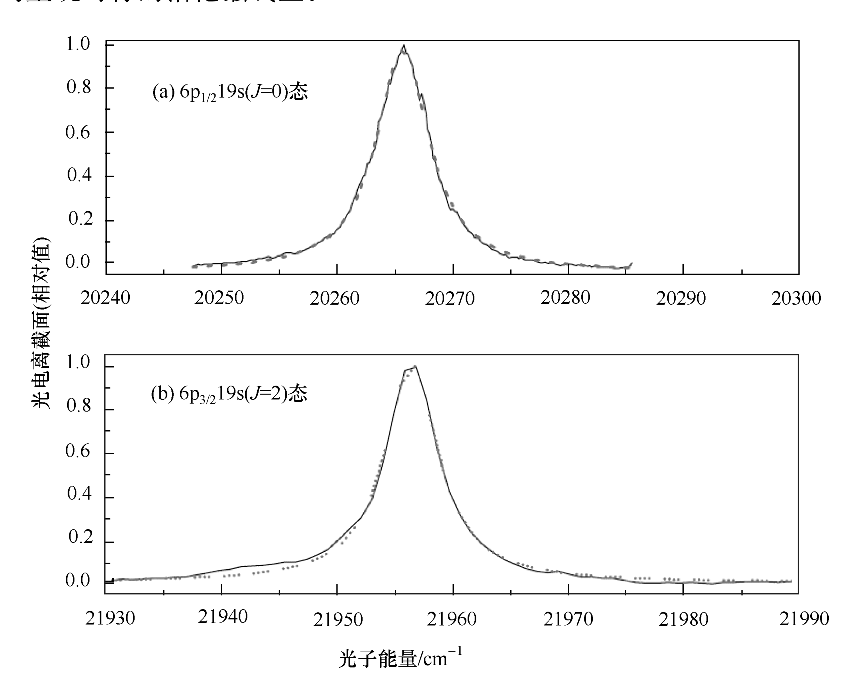


图 3.4.6　Ba 原子 $6p_{1/2}19s$ 和 $6p_{3/2}19s$ 自电离态的实验光谱[9]

因采用实激发技术，曲线均呈现对称的洛伦兹线型. 实线为实验曲线，虚线是洛伦兹线型拟合，与实线几乎重合

图 3.4.7 是用孤立实激发方式得到的 Sm 原子 $4p^6 6pnl$ 自电离态光谱[10]. 由图清晰可见三个自电离共振峰呈洛伦兹线型. 由洛伦兹线型拟合得到的自电离峰的中心位置依次为 470.31nm、464.85nm 和 460.56nm，其半峰宽分别是 20.302cm^{-1}、18.474cm^{-1}和 16.699cm^{-1}. 由此可知其自电离态寿命为～3×10^{-4}ns. 通常自电离态寿命很短，为10^{-3}～10^{-4}ns 量级，这是因为其寿命主要由无辐射跃迁过程到达电离态而确定的(如上所述)，但在某些情况也会出现长寿命自电离态，将在下面介绍.

图 3.4.8 是未采用 ICE 技术得到的 Sr 原子 $5p^{2\,1}D_2$ 自电离态的实验光谱[11]. 由图可见，这种情况下探测到的自电离光谱呈现非对称的法洛线型. 虚线是法洛线型拟合曲线，所得到的 q 值为 4.76，自电离的共振宽度(FWHM)Γ=59.6cm^{-1}.

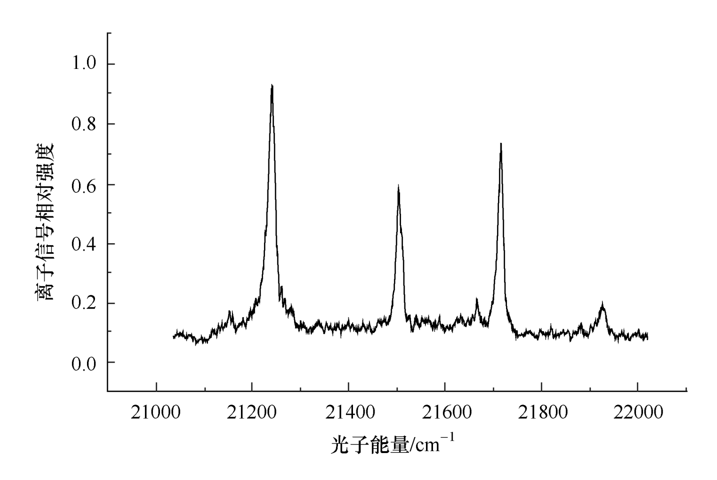


图 3.4.7　Sm 原子 $4p^6 6pnl$ 自电离态光谱[10]

实验采用孤立实激发方式，自电离共振峰呈洛伦兹线型

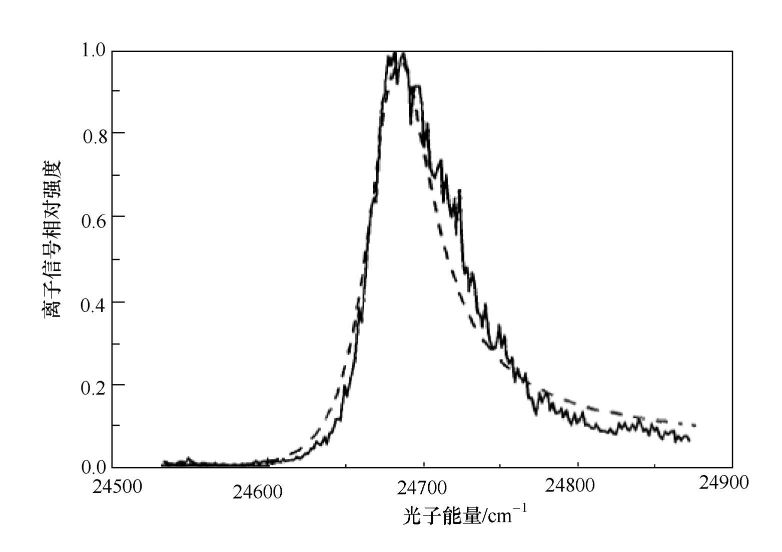


图 3.4.8　未采用孤立实激发方式得到的 Sr 原子 $5p^{2\,1}D_2$ 自电离态的实验光谱曲线及法洛拟合曲线(虚线)[11]

由此可见，采用孤立实激发的优点之一是避免了非对称的法洛线型，对称的洛伦兹线型可以更简便而准确地确定自电离态的位置和宽度，其宽度表征了自电离的速率.

4. 长寿命自电离态

利用可调谐脉冲激光对原子高位能级分步激发的方法可以对多电子原子自电

离态进行系统研究. 通过选择不同的激发跃迁通道可以研究不同宇称的自电离态. 由于受跃迁选择定律的限制,原子吸收光谱只能研究与基态具有相反宇称的自电离态,而且只能观察到不是很狭窄的自电离态. 如惰性气体 Ar、Kr、Xe($\Gamma\approx 10\text{cm}^{-1}$),铀及其他镧系元素($\Gamma=1\sim2\text{cm}^{-1}$)等,其自电离态宽度 Γ 都是几个 cm^{-1} 左右,这是因为受到原子吸收光谱分辨率的限制. 不同元素的自电离态的宽度变化很大,甚至达到两个数量级. 表 3.4.1 列出了钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)三种碱土金属的自电离宽度的实验数据[12]. 由表可以看到,自电离态的宽度随着原子量的增加而减小,也随着能态的增加而减小.

表 3.4.1　碱土金属自电离态宽度[12]

Ca(Z=20)		Sr(Z=38)		Ba(Z=56)	
电子态	Γ/cm^{-1}	电子态	Γ/cm^{-1}	电子态	Γ/cm^{-1}
3d5p $^1P_1^0$	615	4d6p $^1P_1^0$	542	5d8p $^1P_1^0$	165
3d6p $^1P_1^0$	490	4d7p $^1P_1^0$	193	5d9p $^1P_1^0$	43
3d7p $^1P_1^0$	275	4d8p $^1P_1^0$	168	5d10p $^1P_1^0$	23
3d8p $^1P_1^0$	160	4d9p $^1P_1^0$	57	5d11p $^1P_1^0$	12
3d9p $^1P_1^0$	100				
3d10p $^1P_1^0$	80				
3d11p $^1P_1^0$	40				

原子吸收光谱方法限制了对狭窄自电离共振的研究,使用多步激发的激光光谱学方法不仅可以获得与基态具有相同宇称的自电离态,而且将研究范围扩展到极为狭窄的自电离态,也就是长寿命自电离态. 通常自电离态寿命很短,为$10^{-12}\sim10^{-13}$s(即$10^{-3}\sim10^{-4}$ns)量级,这是因为其寿命主要由无辐射跃迁过程到达电离态而确定的(如上所述),但某些情况也会出现长寿命自电离态.

下面介绍用钆(Gd)原子获得长寿命自电离态的第一个实验结果. 实验[13]所观察到的钆原子的自电离态寿命为～0. 5ns,相应的自电离态宽度为 $\Gamma\approx 0.05\text{cm}^{-1}$. Gd 的有关能级如图 3. 4. 9(a)所示. 实验所使用的光源是氮分子(单次脉冲功率 350kW,重复率 12Hz)泵浦的染料激光器. 原子束-激光相互作用区位于两个电极之间,两电极之间方波脉冲电压在激光脉冲之后延迟 20ns,电离产物(钆离子)通过一个电极上的狭缝由电子倍增管接收产生离子信号. 实验采用三步激发:第一步,使用波长为 $\lambda_1=5618\text{Å}$ 的染料激光使 Gd 原子从基态 $4f^7 5d6s^2$ ($^9D_2^0$) 激发到中间态 $4f^7 5d6s6p$($^9D_3^0$);第二步,激光波长 $\lambda_2=5351.7\text{Å}$ 进一步激发到 $4f^7 5d6s7s$ ($^9D_4^0$)态;第三步,使用可调波长 $\lambda_3=6100\sim6300\text{Å}$ 激发到里德伯态和高

于电离限约 300cm^{-1}以内的自电离态. 图 3.4.9(b)给出了随第三步激发波长 λ_3 变化的离化产物(钆离子)信号. 波长在 6110～6240Å 连续扫描. 位于 λ_3＝6133.5Å 处的尖峰说明了这一过程出现了狭窄的自电离共振. 染料激光的线宽为 $\Delta\nu_3$＝0.03cm^{-1}. 测得的自电离共振半宽约为 0.07cm^{-1}，由此得到自电离态寿命为～0.5ns. 该实验证明了多电子原子中寿命在毫微秒量级的自电离态的存在，也证明了使用原子多步光电离激发的方法研究自电离态的有效性.

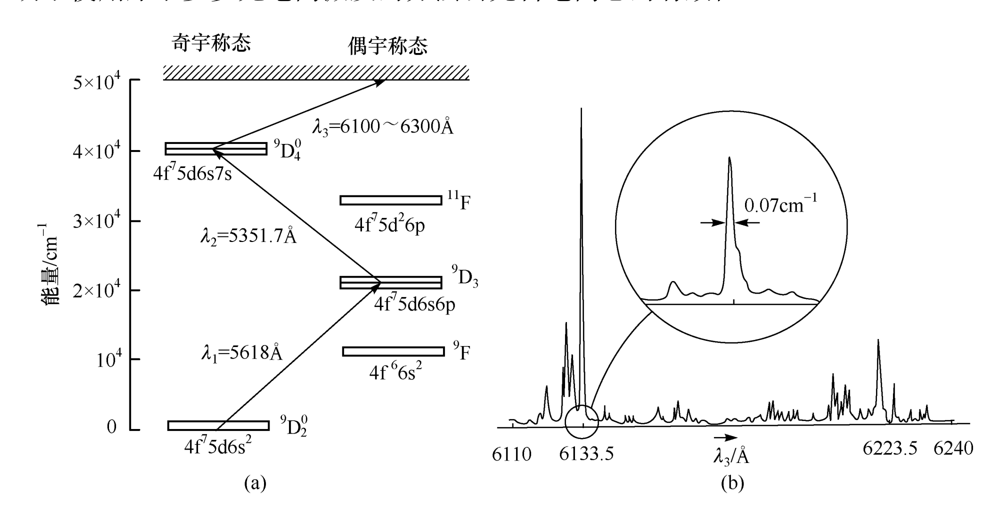


图 3.4.9　Gd 原子自电离态三步激发跃迁及能级图(a)[13]
和自电离离子产物信号与第三步激发波长的关系(b)

上述 Gd 原子自电离态的实验对应于 J＝5 的能级，位于 49836cm^{-1}处，自电离共振宽度是 2.1GHz(0.07cm^{-1}). 实际上利用高分辨激光光谱对 Gd 的不同角动量自电离态进行进一步研究，发现 Gd 的自电离共振实际宽度是在 0.36～157MHz(1.2×10^{-5}～5.2×10^{-3}cm^{-1})[14]，也就是说其宽度是图 3.4.9 显示的宽度的约千分之一. 由 $\tau=(2\pi\Gamma)^{-1}$可知，自电离态寿命在 1.1～442ns 范围，这么长的寿命可以和电离限以下的束缚态相比. 实验使用连续可调谐激光作为光源进行三光子共振激发高分辨激光光谱研究，研究了包括不同角动量位于第一和第二电离限之间大量的自电离态. 所观察到的自电离谱如图 3.4.10 所示. 发现 J＝7 的自电离态的线宽极为狭窄，所观察到的最狭窄的宽度是 0.36MHz. 共振线宽随总角动量增加而减小，自电离跃迁截面随着其共振宽度的减小而增加，所测得的跃迁截面达到10^{-13}～10^{-15}cm^2，这比直接光电离要高出几个数量级. 如此大的跃迁截面在激光脉冲功率不是太高的情况下即可使得光电离产率达到 100%，这对激光同位素分离等应用有重要意义.

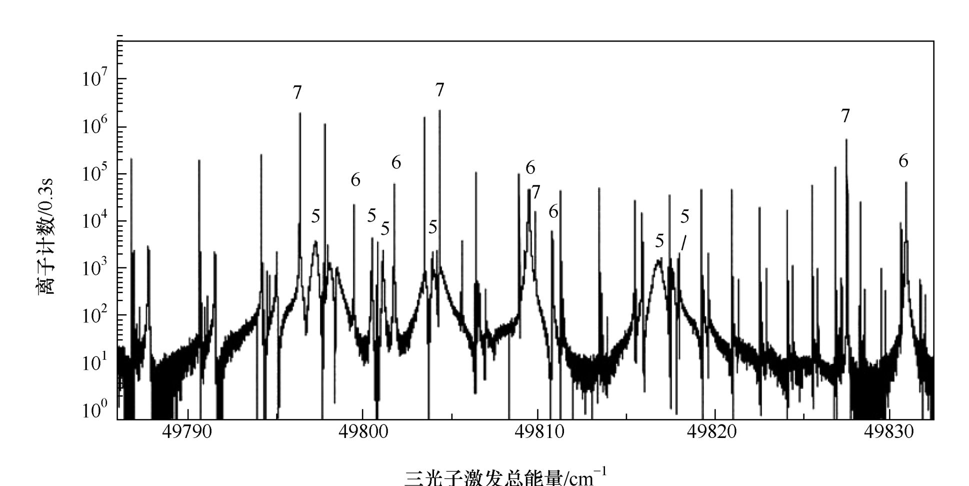


图 3.4.10 钆(Gd)原子第一和第二电离限之间的自电离谱[14]

自电离峰上面的数字是总角动量 J

3.4.2 共振光电离与单原子探测

共振多光子电离方法已成功用来探测微量原子、锕系元素及放射性同位素，这种方法的一个重要特点是可以对光电离产物进行分离和分类，用途广泛，还可配合某些核物理实验，如即时探测母体原子衰变过程中产生的稳定和非稳定子系原子，甚至可以用来探测太阳辐射到地球表面的低剂量中微子流. 而在光电离探测的实验方法中，激光与原子相互作用的实验装置有多种，如激光辐照加热蒸发样品产生的原子束或封闭于热腔中的原子，也可使光束与加速原子束同轴测量，还可以在探测原子的环境中加入缓冲气体等. 这里我们只介绍缓冲气体中微量原子的探测方法.

探测缓冲气体中微量原子的方法主要优点是，延长被探测的原子在脉冲激光辐照区内的停留时间以增加光电离产物，从而提高探测灵敏度. 原子在半径为 r 的球形区域内扩散开的时间由下式确定[15]：

$$\tau_{\text{dif}}=\left(\frac{r^2}{4D}\right)\left(\frac{p}{760}\right) \tag{3.4.9}$$

式中，D 是在 1atm① 下的扩散系数；p 是缓冲气体的气压(Torr). 因此在缓冲气体的环境中，被测原子扩散速度大大减慢，从而延长了原子在激光作用区内的停留时间，使探测灵敏度大大提高，所需激光重复率和脉宽也可满足测量要求. 用共振激发光电离的方法在缓冲气体中成功探测单原子第一个实验[15,16]使用的是 Cs 原子. 实验主要装置是用来作为电子探测器的正比计数管，这种计数器早已广泛应用

---

① 1atm＝760Torr(mmHg)＝1.01325×10^5Pa.

于核物理实验及 X 射线天文探测等,因其输出信号的脉冲幅度与被探测粒子的能量成正比而得名. 本节我们讨论利用正比计数管探测共振光电离过程产生的单个原子,如图 3.4.11 所示,其主要部件是一个金属圆筒,中间有一根直径 2mil① (～0.05mm)、长 12cm 的细金属丝,与电源正极相连,电压＋1000V,圆筒外壳与负极相连,腔内形成一个非均匀电场. 所充气体为 90％Ar＋10％CH_4(P-10),气压 100～200Torr. 因光电离产生的电子-离子对,在电场作用下,电子向中心阳极丝运动,正离子则以比电子慢得多的速度向阴极筒壁运动. 电子在运动过程中受到电场的加速,因碰撞促使更多的原子电离,这些原子电离产生的次级电子又会加速,进一步导致大量原子电离,这种电离过程称为电子雪崩过程. 电子越接近阳极丝,电场越强,电离的机会越大,最后可使一个电子的信号增加 10^4～10^5 倍,在阳极丝上得到电脉冲信号.

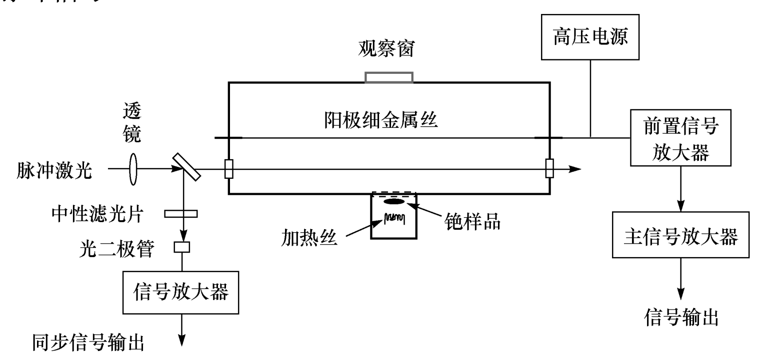


图 3.4.11　激光共振电离单原子探测实验装置示意图

正比计数器圆筒形腔内充 100～200Torr P-10(90％Ar＋10％CH_4)缓冲气体. 阳极金属丝加高压＋1000V. 样品与激光束的位置可以调节,以改变激光束内的原子浓度

该实验使用闪光灯泵浦的脉冲染料激光器,波长被调谐到 λ＝4555Å,将铯原子由基态 $6^2P_{1/2}$共振激发到 $7^2P_{3/2}$能级,再以同样波长的激光激发到电离态,使用的激光线宽为 0.07Å,脉冲宽度(FWHM)为 2μs,3mm 直径的激光束经 25cm 焦距透镜聚焦后在计数管中部的截面直径为 0.25mm,在管内两端约为 1mm. 光束与原子的有效作用体积约为 0.05cm^3,其能量密度约为 100J/cm^2,足以使得辐照体积内的铯原子达到饱和跃迁. 一个电子在正比计数管中产生一个类似指数衰减的脉冲高度分布[17,18]. 图 3.4.12 中,空心圆点由汞灯光源照射计数管内壁产生的单个光电子信号数据. 实心点是铯原子光电离产生的单电子信号,与汞灯产生的单电子信号相符,可看出数据点分布呈指数衰减,由此确定探测到的是单电子信号. 因为实验是波长选择的共振激发,当光频调离铯原子的共振频率时,信号消失,说明探测到的信号并不是背景噪声. 实验还说明在10^{19}个原子的环境里可探测到单个铯原子.

① mil(密耳):英制长度单位,常用于金属线径和薄板的厚度. 1mil＝0.001in;1in＝2.54cm.

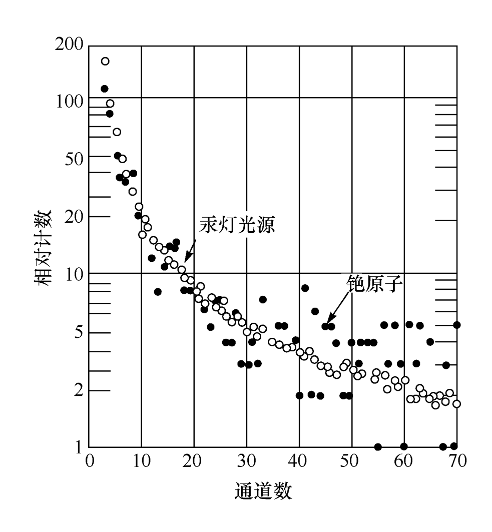


图 3.4.12　铯原子光电离产生的单电子信号脉冲高度分布(黑点)

每 20 个激光脉冲记录一个铯原子,单次激光脉冲作用区体积为 0.05cm^3. 为了比较,空心圆点为汞灯光源产生的单电子信号[16]

缓冲气体中光电离单原子探测方法可以用来探测核反应过程中产生的单个子系原子,如文献[19]报道对锎(^{252}Cf)原子自发裂变后的产物进行探测. 实验证实了裂变产物中的铯核大部分被热化成中性铯原子,这一结果说明人们可以用缓冲气体中光电离方法探测最初以高速离子形式出现的单个粒子.

光电离单原子探测还可用于研究电荷数 $Z>92$ 的超重元素(超铀元素)的性质,这些元素的同位素只能通过重离子碰撞裂变或使用放射性靶的转移反应产生,所产生的这些元素可以在缓冲气体中用共振光电离光谱的方法来鉴别探测,已成功地用于某些放射性元素的原子,如镅[20]的同位素漂移测量(Am,$Z=95$),锿[21](Es,$Z=99$)、镄[22](Fm,$Z=100$)的能级结构研究.

在缓冲气体中用光电离探测原子的主要优点如下:

(1) 适当选择缓冲气体的组分(常用 P-10 气体,即 90%惰性气体氩和 10%甲烷的混合)、气压及所施加的电压可以用正比计数管探测光电子,这意味着可在激光辐照区内探测单个原子.

(2) 缓冲气体限制了原子的自由运动,延迟了扩散时间,提高了探测灵敏度,并使得测量不需要过高的光脉冲重复率.

这种探测方法也有不足之处,为了避免被探测的原子与缓冲气体中的杂质产生化学反应,必须使用高纯度的气体,例如,微量的氧就可能影响对金属原子的探测. 另外,缓冲气体原子会使被探测原子的谱线产生碰撞展宽,因此对于研究超精细结构或同位素结构的实验会有不利影响.

3.4.3　原子超精细结构测量

本节介绍使用激光共振吸收光谱研究铥($^{169}Tm_{69}$)的超精细结构分裂,同时讨论如何由所得到的光谱确定原子超精细能级结构.

1. 原子能级超精细分裂

原子核的自旋产生自旋磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{I}}=g_I\mu_{\mathrm{N}}\boldsymbol{I}$$

式中,g_I 是朗德因子;$\boldsymbol{I}$ 是核自旋角动量,核磁子 μ_{N} 与玻尔磁子 μ_{B} 的关系是

$$\mu_{\mathrm{N}}\approx\frac{\mu_{\mathrm{B}}}{1836}$$

核磁矩 $\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{I}}$ 与原子外围电子产生的磁场 $\boldsymbol{B}_{\mathrm{e}}$ 的相互作用能为

$$E_{hfs}=-\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{I}}\cdot\boldsymbol{B}_{\mathrm{e}}$$

由此引起原子能级的分裂,即超精细结构,这比精细结构小得多.在第 2 章讨论角动量耦合时,只考虑了电子的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和电子的自旋角动量 $\boldsymbol{S}$,总角动量 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$.考虑到核自旋,原子的总角动量 $\boldsymbol{F}$ 应为电子的轨道和自旋角动量,以及核自旋角动量三者之和:

$$\boldsymbol{F}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}+\boldsymbol{I}=\boldsymbol{J}+\boldsymbol{I} \tag{3.4.10}$$

相互作用能还可以表示为

$$E_{hfs}=A\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{J}=\frac{A}{2}[(F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)] \tag{3.4.11}$$

参照 2.6.7 节角动量耦合规则,可求出总角动量量子数 F.因总角动量 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{J}+\boldsymbol{I}$,故有

$$|J-I|\leqslant F\leqslant J+I \tag{3.4.12}$$

例如,对氢原子基态 $1s^2S_{1/2}$,$J=1/2$,核(中子)自旋为 $I=1/2$,可得总角动量量子数 $F=0$ 和 1.由式(3.4.8)可得

$$E_{hfs}=\frac{A}{2}[F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)]=\begin{cases}A/4 & (F=1)\\ -3A/4 & (F=0)\end{cases}$$

因此氢原子基态超精细分裂如图 3.4.13 所示.

两超精细能级分裂($\Delta E_{hfs}=A$)数值为$\dfrac{\Delta E_{hfs}}{h}=1.42\mathrm{GHz}(0.047\mathrm{cm}^{-1})$[①].

2. 铥原子超精细能级共振吸收光谱

本节讨论使用激光共振吸收光谱的方法研究稀土金属铥($^{169}Tm_{69}$)原子的超

① 能级间隔或谱线宽度 $3\mathrm{GHz}=0.1\mathrm{cm}^{-1}$,$1\mathrm{meV}=8.06\mathrm{cm}^{-1}$.

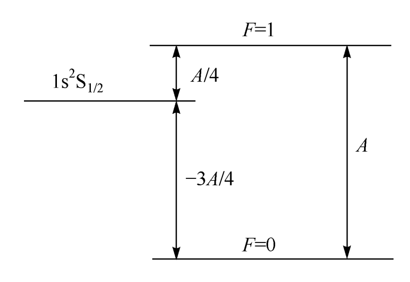


图 3.4.13　氢原子基态超精细能级分裂

精细结构，实验装置如图 3.4.14 所示. 激光光源为 5W 连续氩离子激光泵浦的高分辨可调谐环形染料激光器，所使用的激光染料为罗丹明 590(rhodamine590)，染料激光的输出功率和波长分别由一台波长计(精度 0.01cm^{-1})与功率计连续监视. 铥样品安放在自制的高温热管炉[23]中加热，加热前抽空到～10mTorr，再充入纯氩气到 500mTorr，再抽空，此抽空-充气操作在钽(Ta)加热丝缓慢加热过程中反复 5 次使炉内的氧气和水分降到最低水平. 进入热管炉的激光功率由一中性滤光片衰减到 2mW，激光束由一机械斩波器调制后通过热管炉，经铥原子蒸气吸收后进入单色仪由光电倍增管接收. 输出的调制信号与斩波器的 TTL(晶体管晶体管逻辑)信号相位匹配，经锁相放大器输入计算机存储，供数据分析. 在采集数据的时间内(扫描时间约 2min)可实时监视，跟据信号强弱调整激光功率或样品加热温度.

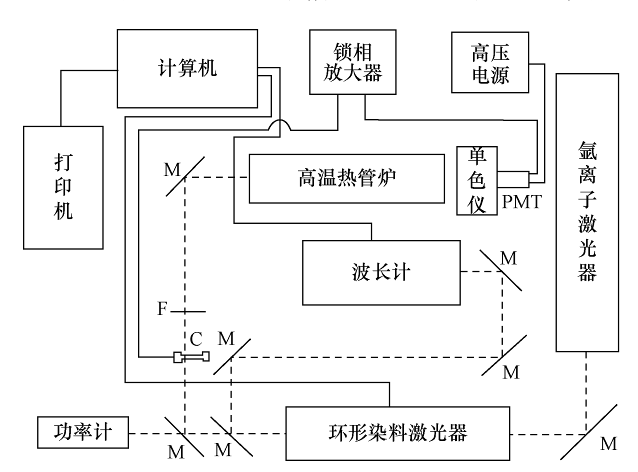


图 3.4.14　探测铥原子超精细结构实验装置方框图

铥样品置于高温热管炉中加热，光源为氩离子激光泵浦的可调谐环形染料激光器，虚线表示激光束光，PMT 为光电倍增管，M 为平面反射镜，C 为机械斩波器，F 为中性滤光片

铥原子基态 $4f^{13}6s^{2}\,{}^{2}F^{0}_{7/2}$($J=7/2$)到激发态 $4f^{13}6s6p\ (7/2,1)_{9/2}$($J=9/2$)的跃迁对应于波长 567.74nm(0～17613.68cm^{-1}). 激光从 17613.45cm^{-1} 连续扫描到 17613.85cm^{-1}，扫描范围为 0.4cm^{-1}(12GHz). 在炉内温度达到 810℃时观察到两个吸收峰(图 3.4.15(a))，分别对应于 17613.655cm^{-1} 和 17613.710cm^{-1}，当温度升高到 855℃时，出现另一个弱吸收峰，对应于 17613.76cm^{-1}，如图 3.4.15(b)所示. 所得到的光谱线宽(图 3.4.15(a)一个峰的半宽)测量值约为 0.035cm^{-1}，与多

普勒展宽计算值 0.032cm^{-1}在测量误差范围内符合得很好①，这也说明测量系统与温度控制可靠.

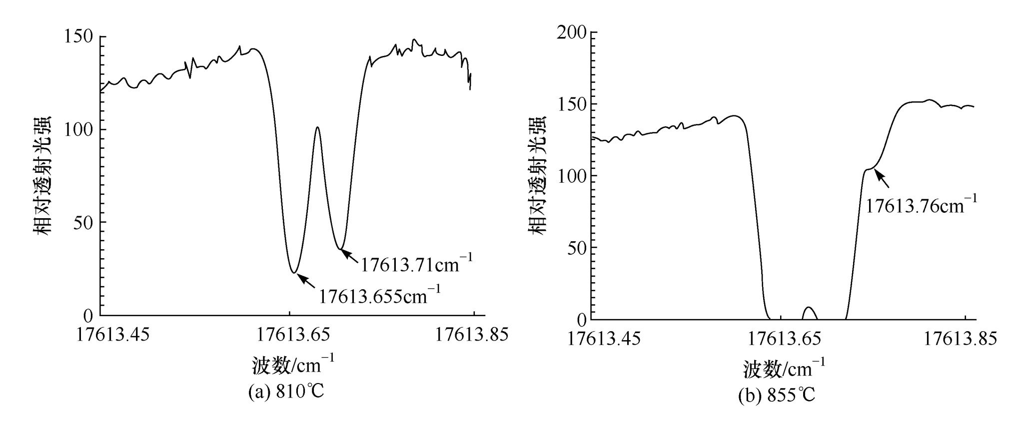


图 3.4.15　铥(Tm) 原子在 567.74nm(0～17613.68cm^{-1})附近的透射谱

激光扫描范围 12GHz(17613.45cm^{-1}→17613.85cm^{-1})，

三个峰显示了铥原子激发态 $4f^{13}6s6p(7/2,1)_{9/2}(J=9/2)$的超精细能级分裂[23]

基态 $4f^{13}6s^{2}\,{}^{2}F_{7/2}(J=7/2)$到激发态 $4f^{13}6s6p(7/2,1)_{7/2}(J=7/2)$跃迁对应于波长 597.29nm(0～16742.22cm^{-1})，激光从 16742.00cm^{-1}扫描到 16742.40cm^{-1}，在炉内温度达到 840℃时观察到两个吸收峰，分别对应于 16742.19cm^{-1}和16742.24cm^{-1}，当温度升高到 900℃ 时，出现另两个弱吸收峰，对应于 16742.14cm^{-1} 和 16742.29cm^{-1}，如图 3.4.16(a)和(b)所示.

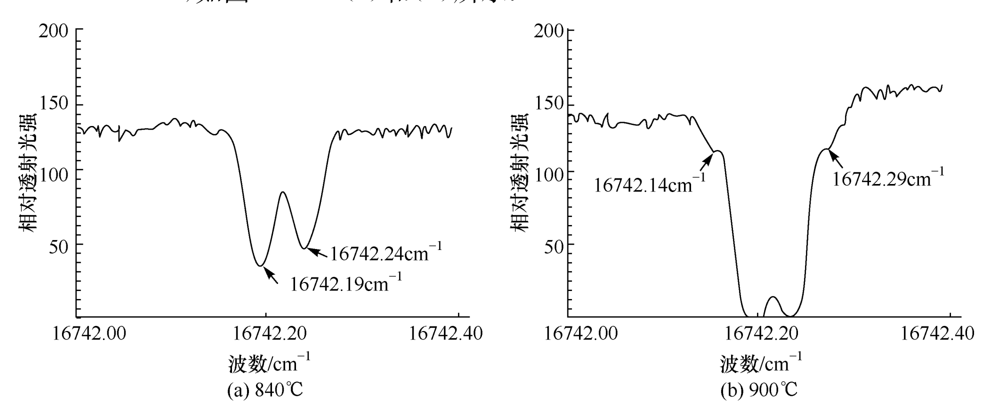


图 3.4.16　铥(Tm)原子在 597.29nm(0～16742.22cm^{-1})附近的透射谱

激光扫描范围 12GHz(16742.00cm^{-1}→16742.40cm^{-1})，四个峰显示了

铥原子激发 $4f^{13}6s6p\,(7/2,1)_{7/2}(J=7/2)$的超精细能级分裂[23]

① 可用本书第 6 章式(6.1.4d)计算. 温度 $T=1083°K(810℃)$，$\lambda_0=567.74nm$，$M=169$.

3. 超精细能级结构的确定

我们现在要通过所得到的光谱数据推出铥原子的基态和两个激发态的能级结构. 这里所使用的方法具有普遍性,因此有必要作详细讨论.

铥原子核自旋为 1/2,因此基态和激发态每个精细能级都分裂成两个超精细能级($2I+1=2$). 基态 $4f^{13}6s^{2}\,{}^{2}F^{0}_{7/2}$ 的 $J=7/2$,因此由式(3.4.9)可知,总角动量子数 $F=3,4$,而激发态 $4f^{13}6s6p\,(7/2,1)_{9/2}$,$J=9/2$,$F=4,5$. 由跃迁选择定律 $\Delta F=0,\pm1$($0\to0$ 禁戒),基态到该激发态共有三个不同的跃迁,即 3-4,4-4,4-5,这正是实验所观察的三个吸收峰(图 3.4.15). 三个吸收峰之间所测得的波数差分别为 0.055cm^{-1}、0.050cm^{-1} 和 0.105cm^{-1},其中两个就是基态和激发态的超精细分裂,有待确定. 由这些条件,可以绘出多种可能的超精细跃迁能级图.

要得到正确反映超精细结构和跃迁的能级图,还需要同时考虑基态 $4f^{13}6s^{2}\,{}^{2}F^{0}_{7/2}$ ($J=7/2$)到激发态 $4f^{13}6s6p(7/2,1)_{7/2}$($J=7/2$)的跃迁. 对于这一跃迁,基态和激发态的总角动量子数 F 都等于 3 和 4,因此共有四条谱线,就是图 3.4.16 中所标出的四个峰,由图可见两相邻峰的间隔都是 0.050cm^{-1}. 所讨论的两个实验都是从基态能级的跃迁,这说明两个吸收曲线图 3.4.15 与图 3.4.16 中相同的能级间隔 0.050cm^{-1}就是基态超精细分裂.

另一个要考虑的因素是两个超精细能级是正常次序(小的 F 值在下)还是颠倒次序(大的 F 值在下). 根据文献[24],式(3.4.8)中的超精细结构常数 $A>0$ 为正常次序,$A<0$ 为颠倒次序,A 的符号只由核磁矩的符号确定,而且对所有电子能级都是相同的. 因此,基态和激发态的分裂应具有相同的能级顺序. 这样,对应于图 3.4.15的跃迁,其基态-激发态能级结构只有两种可能,如图 3.4.17 所示. 因已确定基态分裂是 0.05cm^{-1},激发态分裂必定是 0.105cm^{-1}. 由图可见第一、二两条谱线的间隔是 0.055cm^{-1},第二、三两条谱线的间隔是 0.05cm^{-1},这与实验得到的吸收峰相符,如图 3.4.15 所示. 否则,如果激发态分裂是 0.055cm^{-1},第一、二两条谱线的间隔就是 0.005cm^{-1},这与实验结果不符.

对基态 $4f^{13}6s^{2}\,{}^{2}F_{7/2}$($J=7/2$)到激发态 $4f^{13}6s6p(7/2,1)_{7/2}$($J=7/2$)的跃迁,即 597.128nm($0\sim16742\text{cm}^{-1}$)的跃迁,因为在四个峰之间的频率间隔为 0.05cm^{-1}、0.10cm^{-1} 和 0.105cm^{-1},与上面类似地分析可知,该激发态超精细分裂应为 0.10cm^{-1}. 再根据上述能级顺序的规则,其能级图也只有两种可能情况,如图 3.4.18(a)和(b)所示.

根据文献[25],铥原子所有的超精细结构常数 $A<0$,因此这两个能级结构都是颠倒次序,即图 3.4.17(a)和图 3.4.18(a)就是最后所确定的能级图.

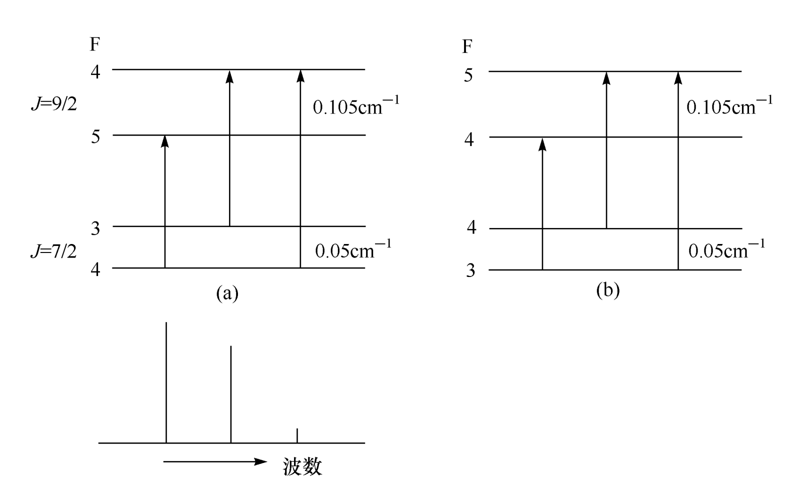


图 3.4.17　对应于图 3.4.15 中三个共振吸收峰的超精细能级结构

在确定了所有超精细能级为相同次序及基态和激发态的分裂后(详见文中所述),能级结构只有这两种可能. 考虑到 Tm 的超精细结构常数 $A<0$,因此分裂的能级为颠倒次序,由此确定图(a)为正确的能级结构图

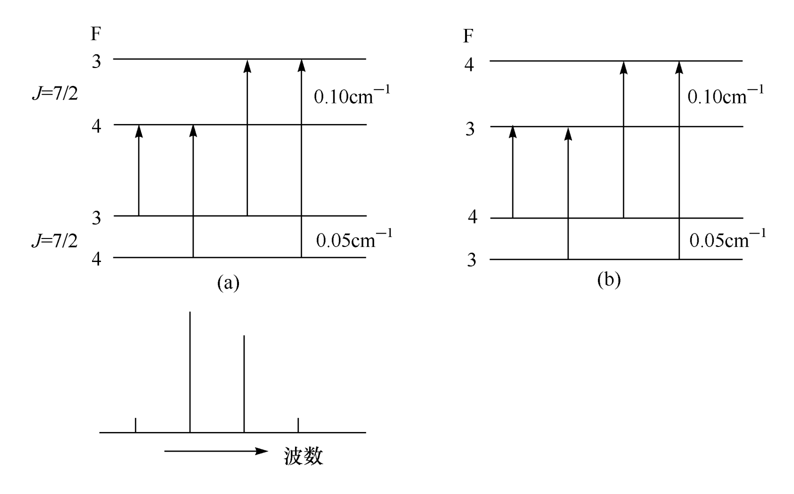


图 3.4.18　对应于图 3.4.16 中四个共振吸收峰的超精细能级结构

与图 3.4.17 文字说明相同. 根据已知条件,已排除了其他可能的能级结构,而图(b)的 F 值显示基态和激发态能级分裂是正常次序,该图也需排除. 图(a)为铥原子基态到激发态 $4f^{13}6s6p(7/2,1)_{7/2}$ $(J=7/2)$跃迁超精细能级结构图

另外,如果已知谱线的相对强度,与测得的光谱线强度相比较,也可以得到能级图. 表 3.4.2 列出了 $I=1/2, J=0,1/2,1,3/2,2,\cdots,13/2,7$ 的所有跃迁相对强度. 表中与 J 值相邻的数是总角动量量子数 F 值. 除了 $J=0$ 只有 $\mathrm{F}=\dfrac{1}{2}$ 一个值以

外，其他每一个 J 值对应于两个 F 值，即 $F=J+\frac{1}{2}$ 和 $F=J-\frac{1}{2}$. 例如，对于 $J=7/2 \to J=9/2$的跃迁，表中对应于 F 值 4→5，3→4，4→4 的跃迁的强度比为 100 ∶ 79.5 ∶ 2.3（见浅灰色方格内的黑体数字），对照图 3.4.15 的吸收峰的高度，可确定正确的能级结构是图 3.4.17. 对于 $J=7/2 \to J=7/2$ 的跃迁，同样可以确定.

表 3.4.2　$I=1/2$，在不同的 J 和 F 值的两个能级之间的允许跃迁相对强度计算值

		J=1		J=2		J=3		J=4		J=5		J=6				
		1/2	3/2	3/2	5/2	5/2	7/2	7/2	9/2	9/2	11/2	11/2	13/2			
$I=\frac{1}{2}$		50.0	100											1/2		J=0
		40.0	20.0	55.6										1/2		J=1
		20.0	100	11.1	100									3/2		
				64.3	7.2	70.0								3/2		J=2
				7.2	100	5.0	100							5/2		
						74.1	3.7	77.1						5/2		J=3
						3.7	100	2.9	100					7/2		
J=1/2	0		50.0					79.5	2.3	81.5				7/2		J=4
	1	50.0	100					2.3	100	1.9	100			9/2		
J=3/2	1	40.0	20.0	55.6	11.1					83.1	1.5	84.4		9/2		J=5
	2		100	11.1	100					1.5	100	1.3	100	11/2		
J=5/2	2			64.3	7.1	70	5.0					85.6	1.1	11/2		J=6
	3				100	5.0	100					1.1	100	13/2		
J=7/2	3					74.1	3.7	**77.1**	**2.9**							
	4						100	**2.9**	**100**							
J=9/2	4							**79.5**	**2.3**	81.5	1.9					
	5								**100**	1.9	100					
J=11/2	5									83.1	1.5	84.4	1.3			
	6										100	1.3	100			
J=13/2	6											85.6	1.1	86.5	1.0	
	7												100	1.1	100	
		0	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	
		J=1/2		J=3/2		J=5/2		J=7/2		J=9/2		J=11/2		J=13/2		

注：表中与 J 值相邻的数是总角动量量子数 F 值. 表的上半部列出的是整数 J 值之间的跃迁，下半部是半整数 J 值之间的跃迁. 浅灰色方格内的黑体数字就是正文中说明的两个跃迁强度值[24].

3.5　原子的阈上电离

3.5.1　基本概念

上面谈到多步激发的自电离实验，这属于多光子过程. 原子分子吸收多个光子的电离过程称为多光子电离. 多光子电离的实验研究开始于 20 世纪 60 代中期，最早是 Voronov 和 Delone 等用 Q 开关脉冲红宝石激光($\lambda=6943\text{Å}$)使氙原子吸收 7 个光子的电离实验[26]. 红宝石激光一个光子能量为 1.786eV，7 个光子的能量之和刚好超过了氙(Xe)原子的电离能 12.27eV，这是红宝石激光使 Xe 原子电离所需要的最少光子数. 本书以后的很多章节要专门讨论与多光子电离有关的一些内容，这里先看一个特殊的多光子电离现象，即原子吸收了使其电离所需要的最少光子数，电子进入连续区后，还会继续吸收光子的电离过程. 按照多光子电离的基本定律，吸收 N 个光子的光电子动能为

$$E_{\mathrm{k}}=Nh\nu-E_{\mathrm{i}} \tag{3.5.1}$$

式中，N 是使原子电离所需能量为 $h\nu$ 的最少光子数；E_{i} 为电离能. 但在某些实验中发现光电子能量远大于由式(3.5.1)所确定的能量. 仔细研究这一现象的最早实验由 Agostini 等在 1979 年报道[27]，他们研究了 Xe 原子的多光子电离光电子的能谱和角分布，首次发现在电离阈之上因继续吸收光子而产生的分立光电子峰. 这一过程后来被一般性地表示为($N+S$)电离过程[28]，并被命名为阈上电离(above-threshold ionization，ATI)，如图 3.5.1 所示. 阈上电离光电子能量为

$$E_{\mathrm{k}}^{(S)}=(N+S)h\nu-E_{\mathrm{i}} \tag{3.5.2}$$

式中，S 为进入连续区后光电子继续吸收的光子数. 由式(3.5.2)可见光电子能谱包含一系列谱峰，对应于 $S=0,1,2,\cdots$. 相邻谱峰之间隔为一个光子能量 $h\nu$.

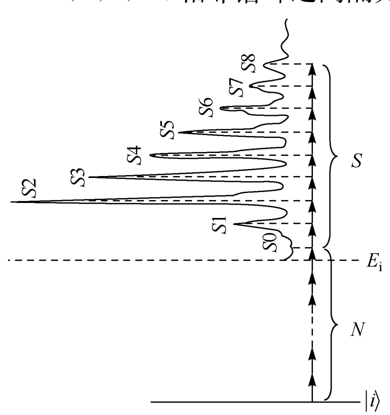


图 3.5.1　阈上电离示意图

原子吸收电离所需的最少光子数 N 后，继续吸收 S 个光子的电离过程. 光电子能谱包含一系列间隔为一个光子能量的谱峰

我们先看 Agostini 等的实验. 图 3.5.2 是光电子能谱,两条曲线分别是由钕玻璃激光基频($\lambda=1.064\mu m$,$h\nu=1.17eV$)与倍频光($\lambda=0.532\mu m$,$h\nu=2.34eV$)多光子电离的光电子谱. 倍频光激发的电子谱出现两个峰,光电子能量分别为 $E_k^{(0)}=6h\nu-E_i$ 和 $E_k^{(1)}=7h\nu-E_i$,两峰间隔约 2.4eV,与倍频光波一个光子的能量 2.34eV 相当符合. 最大值在 1.9eV 附近的主峰是 $S=0$ 的 ATI 峰. Xe 的第一电离能是 12.127eV,因此这是倍频光的 6 光子电离,电离光电子的能量正是 $E_k^{(0)}=1.9eV$. 较高能量的伴峰是 $S=1$ 的 ATI 峰,位于 4.5eV 附近,其能量 $E_k^{(1)}$ 与 $E_k^{(0)}+h\nu$ 的值也符合得很好. 1.064μm 波长的基频波激发的是 11 个光子的电离. 没有探测到多峰结构,图中只显示一个宽的谱峰,中值在 4eV 附近,被认为是由非均匀光场梯度力引起的. 所使用的气压太高($\sim10^{-4}$ Torr)也是使谱峰增宽的原因.

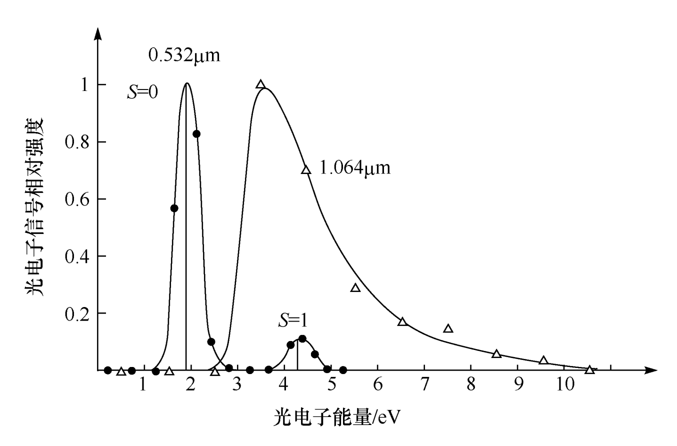


图 3.5.2 阈上电离的最早实验演示[27]

两条曲线分别为波长 0.532μm 和 1.064μm 的 Xe 原子阈上电离电子能谱

3.5.2 低能量 ATI 峰的场诱导抑制

阈上电离光电子能谱具有一些显著的特点,这些特点与电子和强光场的相互作用有关,自由电子在强交变电磁场中的行为早就有过详细研究. 电荷为 q、质量为 m 的电子在角频率为 ω、振幅为 E_0 的光波电场 $E=E_0e^{-i\omega t}$ 作用下,要受到一个有值动力势① U_p 的弹性散射,使电荷获得有值动能

$$E_p=\frac{q^2E_0^2}{4m\omega^2} \tag{3.5.3}$$

其值等于电荷在交变电磁场中获得的平均抖动能量,这可由经典电子在交变电磁场中所受电磁力与加速度之间的牛顿第二定律得到,即

① ponderomotive potential. 相关的术语还有 ponderomotive force,energy,shift 等.

$$m\frac{\mathrm{d}\upsilon}{\mathrm{d}t}=qE_0\sin\omega t$$

假定电子的初速度 $\upsilon=0$($t=0$ 时刻)，由上式积分得到

$$\upsilon(t)=\frac{qE_0}{m\omega}(1-\cos\omega t)$$

只考虑交变项，即得到与式(3.5.3)相同的电子平均抖动能量

$$\bar{E}=\left\langle\frac{1}{2}m\upsilon^2\right\rangle=\frac{q^2E_0^2}{4m\omega^2}$$

利用关系式 $I=\frac{cE_0^2}{8\pi}$，可将式(3.5.3)简化成一个适用表达式

$$E_{\mathrm{p}}(\mathrm{eV})=9.33\times10^{-2}I_0(\mathrm{W/cm^2})\lambda^2(\mathrm{m}) \tag{3.5.4}$$

上述实验中，基频波 $\lambda=1.064\mu\mathrm{m}$ 的光强 $I=4\times10^{13}\,\mathrm{W/cm^2}$. 由式(3.5.4)得 $E_{\mathrm{p}}=4.2\mathrm{eV}$，与图 3.5.2 中谱峰的平均值位置相符. 同时，因基频光子能量为 1.17eV，这比电子有值动能小得多，所以只能观测到电子动能在 4.2eV 附近的连续分布. 而对倍频光波，由式(3.5.4)，$E_{\mathrm{p}}=0.2\mathrm{eV}$，电子能量的分散远小于一个光子能量 2.34eV，因此可以分辨出两个不同的 ATI 峰.

要探测到 ATI 电子峰，入射光强需要达到一定的阈值 I_{th}，一般情况下 $I_{\mathrm{th}}\sim10^{12}\,\mathrm{W/cm^2}$. 当达到阈值时，在主峰($S=0$)之后首先出现第一个 ATI 峰($S=1$)，在光强达到某一个临界值强度时，主峰的高度与一级 ATI 峰($S=1$)相等. 当激光强度继续增加时，最低能量的主峰迅速消失，$S=1$ 的一级 ATI 峰达到最大值. 随着光强的增加，首先是最低阶峰($S=0$)，然后依次是 $S=1,2,3,\cdots$的各峰完全被抑制，即峰高逐渐减小到零，这就是随着光强的增加低频端的信号峰被抑制的现象，称为低能量 ATI 峰场诱导抑制. 这是 ATI 的主要特点，也是 ATI 理论研究的中心问题之一. 这些峰的高度变化规律与微扰理论得到的结果不符. 根据微扰理论，吸收 N 个光子的多光子电离几率正比于光强的 N 次方($W_N\propto I^N$)，这里的情况不是这样. ATI 光电子谱出现的一些反常现象是因为在强激光场辐照下，原子感受到的电场力可与原子核对价电子的束缚力相比甚至超过. 在如此强的光场作用下，传统的微扰理论已经不适用了，阈上电离的一些特点都需要使用非微扰的方法处理. 下面先对场诱导抑制现象作定性的解释.

首先需要说明的是，由强光场作用引起的动态斯塔克效应使原子能级和电离势上移. 对于低频光场，基态能级的移动量很小，可以忽略. 而高里德伯态和电离势上移量正好等于式(3.5.3)的有值动能. 随着光场强度的增加，有值动力势在光场内使电子加速产生的动能，正好补偿了电离势的升高使电子初动能减小的量. 现用图 3.5.3 作一直观说明.

图 3.5.3(a)表示激光光强在出现 ATI 峰的阈值光强 I_{th}之下，属于“正常”多光

子电离.原子吸收了 N 个光子,在电离阈之上没有吸收额外的光子($S=0$),此时光电子的动能 $E_{\mathrm{k}}^{(0)}=Nh\nu-E_{\mathrm{i}}$,即表达式(3.5.1).只出现一个 $S=0$ 的主峰.

图 3.5.3(b)表示在大于阈值光强 I_{th} 光场作用下,出现一个 $S=0$ 的主峰,同时还有一个 $S=1$ 的 ATI 伴峰.这时因场强增加,电离阈升高了 Δ',其值等于式(3.5.3)的有质动能 E_{p}.虽然电离光电子的初始动能 $E_{\mathrm{k}}'^{(0)}$ 比图 3.5.3(a)中的 $E_{\mathrm{k}}^{(0)}$ 少了 Δ',但因电子在光场有值动力势 U_{p} 的加速下增加的动能正好等于 Δ',所以在电子离开光束作用区后探测到的动能仍然等于 $E_{\mathrm{k}}^{(0)}$.在图 3.5.3(b)下方绘出的第一个峰与图 3.5.3(a)的峰在同一能量位置,但高度降低了,而 $S=1$ 的 ATI 伴峰与主峰相隔一个光子能量 $h\nu$.

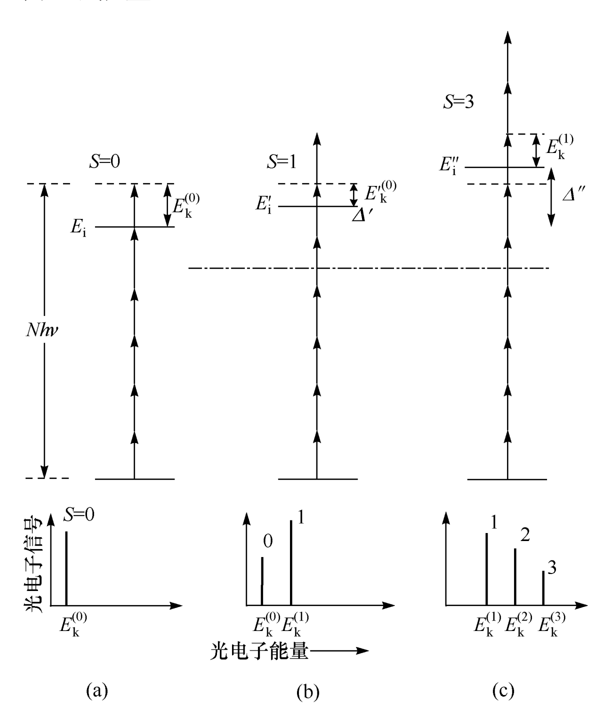


图 3.5.3 阈上电离低能量光电子信号峰的场诱导抑制说明图

(a) 激光光强在出现 ATI 峰的阈值光强之下,原子吸收了 N 个光子,在电离阈之上没有吸收额外的光子($S=0$).光电子的动能 $E_{\mathrm{k}}^{(0)}=Nh\nu-E_{\mathrm{i}}$,只出现一个 $S=0$ 的主峰.(b)当光强大于阈值光强时,出现一个 $S=0$ 的主峰,同时还有一个 $S=1$ 的 ATI 伴峰.因电离阈升高了 Δ',虽然电离光电子的初始动能 $E_{\mathrm{k}}'^{(0)}$ 比图(a)中的 $E_{\mathrm{k}}^{(0)}$ 少了 Δ',但因电子在光场有值动力势的加速下增加的动能正好等于 Δ',所以探测到的电子动能仍然等于 $E_{\mathrm{k}}^{(0)}$,但峰高降低了.$S=1$ 的 ATI 伴峰与主峰相隔一个光子能量 $h\nu$.图(c)表示电离阈 E_{i}''升高到 N 个光子的能量之上,N 个光子已不能使原子电离,即 $S=0$ 的主峰完全消失,而 $S=1$的 ATI 峰成为主峰,其位置与图(b)的伴峰位置相同.图中还表示了光强进一步增加到额外吸收 3 个光子,因此还有 $S=2$ 和 $S=3$ 的两个峰,间隔均为一个光子能量,即 $E_{\mathrm{k}}^{(2)}-E_{\mathrm{k}}^{(1)}=E_{\mathrm{k}}^{(3)}-E_{\mathrm{k}}^{(2)}=h\nu$

图 3.5.3(c)表示电离阈 E_i'' 升高到 N 个光子的能量之上，即 $\Delta''+E_i=E_i''>Nh\nu$，N 个光子已不能使原子电离，这种情况说明 $S=0$ 的主峰完全消失，而 $S=1$ 的 ATI 峰成为主峰，其位置与图 3.5.3(b)$S=1$ 的峰能量位置相同. 图 3.5.3(c)中还表示了光强进一步增加到额外吸收 3 个光子的情况，所以还有 $S=2$ 和 $S=3$ 的两个峰，间隔均为一个光子能量，这就是低能量 ATI 峰被抑制的基本原因.

图 3.5.4 是使用 Nd∶YAG(掺钕钇铝石榴石)1.064μm 激光的 Xe 原子阈上电离的实验结果[29]，由此图可以看出低能电子峰的抑制现象. 图 3.5.4(a)使用的激光脉冲宽度强度是 2.2×10^{12} W/cm^2，正好在阈值强度 $I_{th}\sim10^{12}$ W/cm^2 之上，所以只探测到几个低能量峰. 图 3.5.4(b)的激光强度增加到 7.5×10^{12} W/cm^2. 可以看出，达到这一光强，$S=0$ 的主峰消失，出现了多个较高能量的峰. 图 3.5.4(a)和(b)峰的变化正是图 3.5.3(b)和(c)所说明的情况.

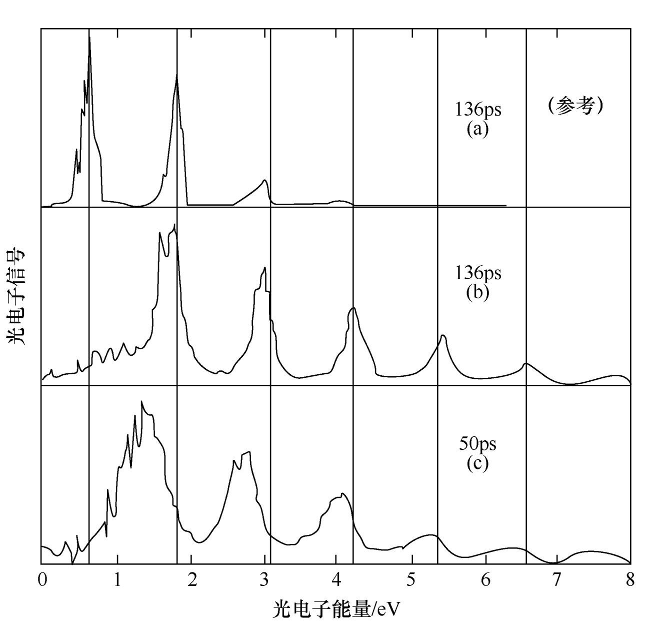


图 3.5.4　不同强度和脉冲宽度激光作用下产生的 ATI 光电子信号峰的红移与增宽[29]
(a)$I=2.2\times10^{12}$ W/cm^2；(b)和(c)$I=7.5\times10^{12}$ W/cm^2

3.5.3　皮秒脉冲激光作用下光电子能谱的红移

在光脉冲宽度 τ 远小于电子在光束聚焦区的横向渡越时间 t_0 时，有值动力势对电子的加速作用消失. 例如，电子在光束中的渡越距离为 $d\sim10^{-2}$ cm，如果电子的初动能为 1～10eV，其速度是在 10^8 cm/s 量级，$t_0\sim d/\upsilon\sim10^{-10}$ s. 如果脉冲持续时间 $\tau<10^{-10}$ s，那么有值动力势很快消失，使电子加速的时间很短，电子的动能几

乎没有增加，不足以补偿电离势的升高使电子动能的减小量，这时 ATI 峰就要向低能量方向移动. 所以这种现象也称为 ATI 电子峰的红移. 换句话说，如果激光脉冲过后电子尚未离开激光聚焦区，将出现电子能谱移动；如果在激光脉冲结束之前电子已经离开聚焦区，全部振荡能(有质动能)都转换成电子的平动能，补偿了电离势的升高使电子动能减小的量，因此能谱不会出现位移. 概括地说就是，纳秒量级的脉冲不产生谱峰移动，而皮秒级的光脉冲则会引起谱峰的红移. 图 3.5.4(b)和(c)的实验结果说明了这一情况，图 3.5.4(a)作为参考，上面已说明. 图 3.5.4(b)显示的信号峰使用的激光脉宽是 136ps，图 3.5.4(c)是 50ps 光脉冲记录的光电子谱，第一个峰是 $S=1$，位于图 3.5.4(b)第一个峰的左边约 0.4eV，有值动力势没有完全补偿电子的动能. 如果脉宽进一步减小，此峰的位置就会继续向低能量方向移动. $\tau<0.5$ps 时，有值动力实际上对电子已经不起作用了. 另外，因各峰之间的间隔不变，都是 $1h\nu$，所以整个电子谱随着向左移动. 图 3.5.4(b)和(c)中几个峰相对于图 3.5.4(a)的红移量归纳在表 3.5.1，表中数字前的负号表示向低能量方向移动，同时列出了实验与理论计算值.

表 3.5.1　不同脉冲宽度激光作用下产生的 ATI 光电子峰的红移与增宽[29]

S	1		2		3		4		5	
位移量/eV 峰宽/eV↘	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
136ps	−0.08 0.32	−0.15 —	−0.04 0.30	−0.10 —	0 0.29	−0.07 —	0 0.29	−0.07 —	0 0.3	−0.04 —
50ps	−0.41 0.60	−0.34 —	−0.24 0.47	−0.26 —	−0.19 0.49	−0.20 —	−0.12 0.43	−0.19 —	−0.12 0.45	−0.11 —

关于 ATI 峰出现展宽效应，一方面是展宽随着光强增加而增加，另一方面是光场强度在空间和时间上的非均匀性引起的. 设电子进入连续区的初始位置为 $\boldsymbol{r}_0$，因光场强度的非均匀性，在光束内各点，或同一点不同时刻有值动力势 $U_p(\boldsymbol{r},t)$ 出现差异，电子在光束聚焦区内不同点 $\boldsymbol{r}$ 受到的有值动力势的加速动能也不同，这样动态斯塔克效应使电离阈升高 Δ 的补偿程度也就有差异，所以探测到的光电子动能因能量分散使电子谱峰展宽. 谱峰展宽的机制比较复杂，所以在表 3.5.1 中没有给出计算值，但可以看到在两种不同光脉冲宽度下的谱峰展宽的实验值. 表 3.5.2是 Xe 原子阈上电离光电子谱峰随光强 I 增宽的实验数据[30]. $S=0$ 的峰在各种光强下都被抑制. 在 $I=1.1\times10^{13}$ W/cm^2 时，只出现低能端 $S=1\sim4$ 的四个峰，对 $I\geqslant2.5\times10^{13}$ W/cm^2 的四种光强，不仅 $S=0$，而且 $S=1$的峰也被抑制.

表 3.5.2　Xe 原子阈上电离光电子谱峰随光强的增宽[30]　（单位：eV）

峰值光强 /(10^{13} W/cm^2)	电子峰对应的 S 值编号						
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
1.1	0.18	0.16	0.16	0.17	—	—	—
1.9	0.82	0.32	0.27	0.15	0.17	0.14	—
2.5	—	0.41	0.26	0.20	0.22	0.19	0.29
3.2	—	0.77	0.40	0.28	0.25	0.27	0.32
4.8	—	1.15	0.43	0.31	0.28	0.30	0.36
6.4	—	1.10	0.52	0.46	0.35	0.35	0.36

3.5.4　激光偏振态的影响

1. 对电子能谱的影响

光电子能量分布与光场偏振态的关系包括两个方面：一方面，电子信号最强的谱峰向高能量端移动（S 增大的方向）的程度在圆偏振光的情况更为明显，也就是说，圆偏振光产生低能量峰的抑制现象大于线偏振光；另一方面，电子谱峰的高度（电子信号强度）在圆偏振光的作用下小于线偏振光. 或简单地说，圆偏振光产生的光电子平均能量大，产率低. 这一现象显然不能用有值动力势来解释，因为对于一定的光强，圆偏振光和线偏振光产生的有值动力势完全相同. 对此现象的一个定性解释是在阈上电离过程中原子从圆偏振光场中吸收角动量. 电子吸收一个圆偏振光子要增加一个光子的角动量 $\hbar$，从圆偏振光场中吸收 n 个光子必定要吸收量值为 $n\hbar$ 的角动量. 如果基态的角动量是 J（略去 $\hbar$），连续末态的角动量是 J'，那么在用圆偏振光电离的自由电子的角动量就是

$$j \geqslant n-(J+J')$$

轨道角动量是

$$l \geqslant n-(J+J')-\frac{1}{2}$$

对于惰性气体（如 Xe），$J=0$，$J'=\frac{1}{2}$或$\frac{3}{2}$，因此由圆偏振光电离产生的自由电子就处于高角动量态（对应于 $N+S$），这样末态的离心势将电子推斥到离原子实很远的距离. 例如，轨道角动量量子数 $l=16$，连续末态波函数的最大值位于离核 30 个玻尔半径处，而基态波函数是在 2 个玻尔半径的量级. 角动量大的连续末态与束缚基态的波函数几乎不重叠，因此跃迁矩阵元急剧减小，使得跃迁几率大大减小，抑

制了向这些通道的跃迁. 关于圆偏振光对 ATI 峰的影响在文献[31]、[32]中有详细讨论.

图 3.5.5(a)和(b)分别是用线偏振光和圆偏振光多光子电离 Xe 原子得到的 ATI 电子谱. 两偏振光实验条件相同：Nd∶YAG 激光波长 1.064μm，单脉冲能量 11mJ，脉宽 100ps，激光焦点直径～30μm. 比较两个图可见，图 3.5.5(b)的谱峰差不多直到 4eV 的低能量峰都被抑制了，即在低能端没有电子分布，而且光电子信号也得到减小. 相比之下，对于线偏振光，光子的吸收不改变电子的角动量. 因此线偏振光的光电离对 ATI 谱峰没有影响.

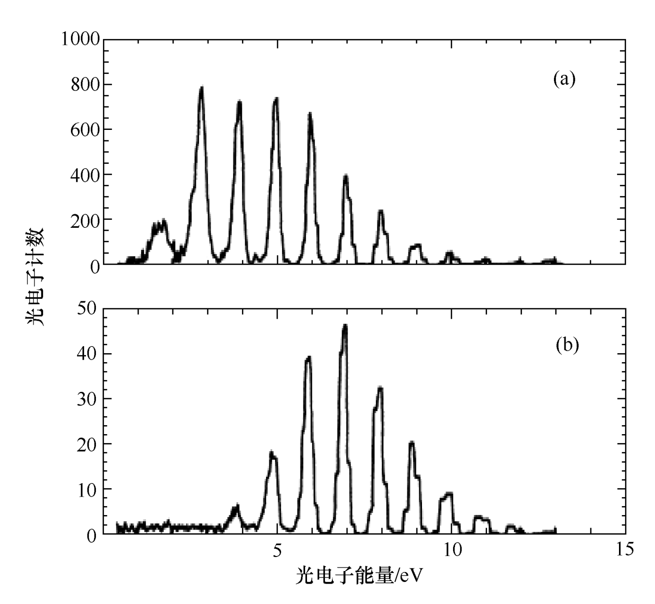


图 3.5.5　Xe 原子 ATI 光电子谱[32]

(a)线偏振光电离；(b)圆偏振光电离. 圆偏振光电离产生的光电子在低能量端受到抑制

2. 对电离光电子角分布的影响

光电子角分布对研究强光场中多光子电离具有重要意义，我们在第 4 章将要详细讨论，这里只简单介绍多光子阈上电离光电子角分布受激光偏振态的影响. 对线偏振光的电离光电子角分布最大方向就是激光的偏振方向；对于圆偏振光，光电子在偏振平面内的分布是各向同性的；但对于椭圆偏振光，ATI 光电子角分布强烈依赖阈上电离的光子数 S. 图 3.5.6 是 Xe 原子在 1.064μm 椭圆偏振光作用下的 ATI 光电子角分布[33]，所使用的激光强度是 5×10^{13} W/cm^2. 椭圆偏振光的光矢量表达式为(参阅第 8 章 8.4.1 节)

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\hat{\boldsymbol{x}}\cos(\xi/2)+\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{y}}\sin(\xi/2) \tag{3.5.5}$$

$\xi=90°$为圆偏振光. 该实验使用的椭圆偏振光是 $\xi=80°$，三个角分布分别对应于 $n=N+S=16$，19和 22. 如上所述，Xe 原子最少需要吸收这一波长的 11 个光子才电离($N=11$，$S=0$). 图中的 7 个黑点表示在垂直于光束平面内在俯仰角 0°～90°方向每隔15°探测到的光电子强度数据. 虚线是由角分布表达式(参阅第 4.3.2 节)

$$I(\Theta)=\sum_{k=0}^{m}a_k\cos(2k\Theta)=0 \tag{3.5.6}$$

与数据点求出系数 a_k 的拟合曲线，只取前 4 项，实线是 $\xi=70°$的计算曲线. 由图可见，随着吸收的光子数的增加，角分布的形状随之改变.

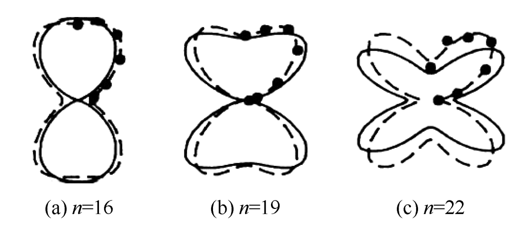


图 3.5.6　Xe 原子椭圆偏振光 ATI 光电子角分布[33]

激光束垂直于纸面，7 个数据点是在此平面内的俯仰角 0°～90°每隔15°探测到的光电子强度数据. 虚线是由角分布表达式(3.5.6)的最佳拟合，实线是 $\xi=70°$的计算曲线

参 考 文 献

[1] Gornik W，Kaiser D，Lange W，et al. Opt. Communications，1972，6：327

[2] Budick B，Snir J. Phys. Lett.，1967，24A：689

[3] Lowe R M，Hannaford P. J. Phys. B，At. Mol. Opt. Phys.，1989，22：407

[4] Lange W，Mlynek J. Phys. Rev. Lett.，1978，40：1373

[5] Mlynek J，Lange W. Opt. Communications，1979，30：337

[6] Madden R B，Codling K. Astrophys. J.，1965，141：346

[7] Fano U. Phys. Rev.，1961，124：1866

[8] Cooke W E，Gallagher T F，Edelstein S A，et al. Phys. Rev. Lett，1978，40(3)：178

[9] Li S B(李士本)，Dai C J(戴长建). J. Quant. Spectro. Radia. Trans.，2003，77(3)：345

[10] 秦文杰，戴长建，赵洪英，等. 物理学报，2009，58(1)：209

[11] Dai C J(戴长建)，Hu S F(胡素芬)，Lu J(吕俊). J. Quant. Spectro. Radia. Trans.，1996，56(2)：255

[12]Delone N B，et al. //Chin S L，Lambropoulos P. Multiphoton Ioniztion of Atoms. Toronto：Academic Press，1984：342

[13] Bekov G I, Letokhov V S, Matveev O I, et al. JETP Lett., 1978, 28: 283
[14] Bushaw B A, Nortershauser W, Blaum K, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2003 58: 1083
[15] Hurst G S, Nayfeh M H, Young J P. Phys. Rev. A, 1977, 15: 2283
[16] Hurst G S, Nayfeh M H, Young J P. Appl. Phys. Lett., 1977, 30: 229
[17] Genz H. Nucl. Instr. and Meth., 1973, 112: 83
[18] Breyer B. Nucl. Instr. and Meth., 1973, 112: 91
[19] Kramer S D, Bemis C E, Jr Young J P, et al. Optics Letters, 1978, 3: 16
[20] Backe H, Dretzke A, Hies M, et al. Hyperfine Interactions, 2000, 127: 35
[21] Köhler S, et al. Spectrochimica Acta B, 1997, 52: 717
[22] Sewtz M, Backe H, Dretzke A, et al. Phys. Rev. Let., 2003, 90: 163002
[23] Wang Z M(汪正民), Weeks S J, Edelson M C. Applied Spectroscopy, 1991, 45(5): 738
[24] Kopfermann H. Nuclear Moments. 2nd ed. New York: Academic Press Inc., 1958
[25] Basar G, et al. Physica Scripta, 2005, 71: 159
[26] Voronov G S, Delone N B. JETP Lett., 1965, 1: 66
[27] Agostini P, Fabre F, Mainfray G, et al. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 1127
[28] Gontier Y, Trahin M. J. Phys. B, Atom. Mol. Phys., 1980, 13: 4383
[29] Agostini P, Kupersztych J, et al. Phys. Rev. A, 1987, 36(8): 4111
[30] Bucksbaum P H, Freeman R R, et al. J. Opt. Soc. Am., 1987, 4: 760
[31] McIlrath T J, Bucksbaum P H, Freeman R R, et al. Phys. Rev. A., 1987, 35 (11): 4611
[32] Bucksbaum P H, Bashkansky M, Freeman R R, et al. Phys. Rev. Lett., 1986, 56 (24): 2590
[33] Bashkansky M, Bucksbaum P H, Schumacher D W. Phys. Rev. Lett., 1987, 59 (3): 274

第 4 章　原子多光子电离及微观参数的确定

通过对原子多光子电离的研究,可以揭示光电离过程中原子跃迁的许多细节问题,对研究原子微观结构有着重要意义. 本章主要讨论通过不同偏振态激光控制原子多光子电离过程中的光电子角分布,并由此确定原子微观动力学参数的原理与方法. 在绪论中我们已经介绍了光电子角分布的研究发展历史. 本章首先简单介绍多光子电离的基本概念,回顾通过使用线偏振光光电子角分布测量获得原子光电离动力学参数的方法在完整确定原子参数中的不足. 重点讨论使用椭圆偏振光激发原子的双光子电离过程,以及使用一种全空间光电子成像装置记录椭圆偏振光场中光电子角分布影像,并由此确定原子微观参数的方法. 具体来说,我们将详细讨论左右旋椭圆偏振光激发的铷原子双光子电离,以及由这一特制的成像装置测量光电子角分布的实验. 通过实验和理论上得到的光电子角分布影像拟合获得铷原子双光子电离的三个动力学参数:激发到连续态 $\varepsilon s^2S_{1/2}$,$\varepsilon d^2D_{3/2}$ 和 $\varepsilon d^2D_{5/2}$ 的 s 分波与 d 分波的相对相位及不同电离通道间的相对截面 σ_s/σ_d 和 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$. 讨论了实验所得结果的合理性,特别是所得到的两分波相位差与由量子亏损相位和库仑波函数理论计算值极为符合,这一结果同时也直接验证了量子亏损相位关系式.

4.1　多光子电离的基本概念

原子的多光子电离是激光出现以后原子物理学研究的一个新领域. 为了便于理解由多光子电离产生的光电子角分布以及相关问题的细节,我们首先对原子多光子电离的基本概念作一些简单的说明.

假定一个原子的电离能为 E_i,吸收一个能量 $h\nu>E_i$ 的光子后,原子被电离并释放出一个光电子,这一过程称为单光子电离(图 4.1.1(a)). 释放出的光电子的动能为 $E_e=h\nu-E_i$. 原子也可以同时吸收几个较低能量的光子使其电离,只要这些光子能量之和大于原子的离化能 E_i. 这种多于一个光子使原子电离的过程称为多光子电离. 下面我们将看到,多光子电离只有在强激光作用下才会发生. 当原子相继吸收几个不同能量的光子,并且每一个光子能量与原子各中间能级跃迁能量相等(图 4.1.1(b))时,这种跃迁称为共振跃迁,这一电离过程称为共振多光子电离. 在实验上可以使用多频输出的染料激光作为光源. 另一种情况是,如果原子吸收的几个光子能量与原子中间能级不匹配,则称为非共振多光子电离(图 4.1.1(c)). 非共振多光子电离的主要特点就是原子是通过激光诱导虚能级,而不是通过

本征能级产生跃迁的. 也就是说，这种跃迁不需要任何中间本征能态，光电离过程可以包含一个或多个虚能级跃迁. 虚能级是强激光与原子相互作用的结果，它的典型寿命是 10^{-15}s，这相当于可见光一个光学周期的时间长度. 因此，必须要有足够的光强使得在 10^{-15}s 内产生大量光子才能实现非共振跃迁. 而对于共振跃迁，因原子中间本征能态的典型寿命为 10^{-8}s，远大于虚能级的寿命，产生多光子跃迁的激光强度要小得多，但普通光源的强度也是远远不够的. 因此，如果没有足够强的光源，原子就不能在如此短的时间内吸收足够的光子使其通过各个中间能级（本征或虚能级）分步激发到电离态. 这就是多光子电离需要高功率脉冲激光作为激发光源的原因.

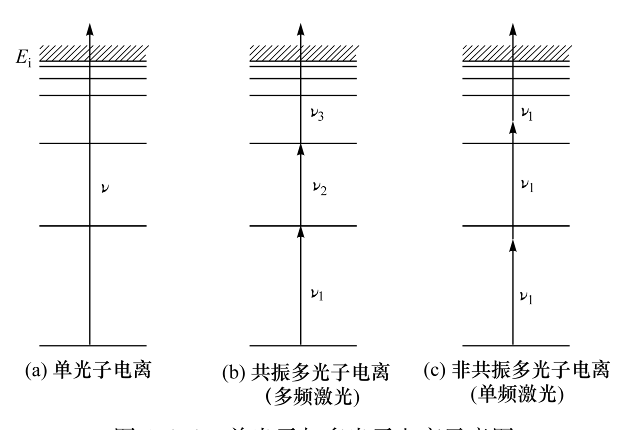


图 4.1.1　单光子与多光子电离示意图

原子多光子电离速率以 $W_n=\sigma_N I^N$ 表示，其中，σ_N 是 N 个光子的广义电离截面，量纲为 $\mathrm{cm}^{2N}\cdot\mathrm{s}^{N-1}$，激光强度 I 的量纲是 $\mathrm{cm}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$，即每秒通过每平方厘米面积的光子数. 典型的单光子电离截面 σ_1 约在 $10^{-17}\mathrm{cm}^2$ 量级. 如果经非共振跃迁吸收第二个光子到达某一虚能级，需在 10^{-15}s 内完成，这样总的双光子吸收速率就是 $W_2=\sigma_1 I\tau\sigma_1 I$，由此双光子广义电离截面就是 $\sigma_2=10^{15}\sigma_1^2=10^{-49}\mathrm{cm}^4\cdot\mathrm{s}$. 同理，对三光子电离，可估算 $\sigma_3\sim10^{-81}\mathrm{cm}^6\cdot\mathrm{s}^2$. σ_N 随非线性阶数 N 的增加而急剧减小. 多光子电离是一个高度非线性过程，但可以在足够高的光强下观察到. 随着 N 的增加需要相应地增加激光强度，例如，波长 1.06μm、脉宽 50ps 的钕玻璃激光，光强达到 $10^{10}\mathrm{W/cm}^2$ 时可以使铯(Cs)原子产生 4 光子电离；$10^{13}\mathrm{W/cm}^2$ 使氙(Xe)原子产生 11 光子电离；光强达到 $10^{14}\sim10^{15}\mathrm{W/cm}^2$ 可使氦(He)原子同时吸收 22 个光子电离等. 多光子电离过程直接与光脉冲的特性及强光场对原子微扰有关，这就使其成为研究原子在强激光场中的行为及原子微观结构的有利方法. 本章将主要讨论不同偏振态光场原子多光子电离产生的光电子角分布及其确定原子微观动力学参数的方法.

在高真空的密封容器中，当一束紫外光照射到容器中的一块金属板时，会释放

出电子. 这就是我们在第 2 章所提到的光电效应,所逸出的电子称为光电子. 同样,原子或分子蒸气受到光的辐照可以产生光电离现象,向空间发射出光电子,而光电子流在空间不同方向的强度分布(简称光电子角分布),与原子分子结构、辐照光的频率、偏振状态等多种因素密切相关. 通过对光电子角分布研究可以获得原子分子结构和动力学参数的有关信息.

以碱金属原子双光子电离为例,处于基态 $n\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}$ 的原子经双光子电离到达连续态 $\varepsilon\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}$,$\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{3/2}$ 和 $\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{5/2}$. 电离光电子角分布则取决于由这三个态出射波的叠加,而这又取决于激发到这三个连续态的双光子电离截面 σ_s、$\sigma_{3/2}$、$\sigma_{5/2}$,原子经两个连续通道激发的连续波相位差 $\xi_\mathrm{s}-\xi_\mathrm{d}$,以及光场的偏振态. 也就是说,对于确定的光场偏振态,三个原子参数完全决定了光电子的角分布,因为影响光电子角分布的原子参数是两个相对电离截面 $\sigma_\mathrm{s}/\sigma_\mathrm{d}$、$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 以及 s 波和 d 波的相位差 $\xi_\mathrm{s}-\xi_\mathrm{d}$.

本章的重点内容是讨论利用椭圆偏振光的双光子电离光电子角分布完整地获得三个微观原子动力学参数的方法. 考虑到内容的系统性,我们将首先讨论某些相关内容,如原子参数对光电子角分布的影响,利用单通道电子探测器测量线偏振光多光子电离的光电子角分布的传统方法,并说明这种方法不能唯一确定三个原子参数. 最后介绍使用椭圆偏振光激发铷原子,借助一种特制的成像装置获得 4π 立体角空间(全空间)光电子角分布影像(也就是连续态电子云投影),并讨论由此影像确定铷原子双光子电离过程中原子参数的原理与方法,特别指出使用椭圆偏振光完整地确定原子参数的必要性.

4.2　线偏振光多光子电离与光电子角分布测量

本节以铷原子的双光子电离为例介绍线偏振光激发的光电子角分布的传统测量并由此确定原子参数的方法,讨论这种传统测量方法在完整确定原子参数中的不足. 为此,首先介绍铷原子相应的能级结构、双光子电离通道及跃迁矩阵元.

4.2.1　铷原子双光子电离通道

铷原子的价电子位于主量子数 $n=5$. 按照光谱学的习惯,角量子数 $l=0,1,2,3,\cdots$ 状态分别记为 s,p,d,f,…电子态. 这些字母前加一个主量子数 n,就是电子态的符号. 因此处于基态($l=0$)的铷原子的电子态符号就是 5s,而相应的原子态 L 分别以大写字母 S,P,D,F,…表示. 完整的碱金属原子态记为 nl^2L_J,L 左上角的 2 代表 2 重态(原子态的一般表示为 $^{2S+1}L_J$,S 是总自旋量子数,碱金属只有一个价电子,$S=1/2$,虽然基态是单重态,但习惯上还是用 2 表示),右下角的 J 是总角动量量子数. 按照跃迁选择定律,原子被激发迁时必须满足 $\Delta l=\pm1$. 图 4.2.1 表示的是铷原子非共振双光子电离过程跃迁能级图. 第一个光子将铷原子从基态 $5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}$

激发跃迁到中间 $np^2P_{1/2,3/2}$ 虚态($\Delta l=+1$)，再被第二个光子从中间虚态激发到连续态 $\varepsilon s^2S_{1/2}$($\Delta l=-1$)和 εd^2D($\Delta l=+1$). 连续 D 态是双重简并能级 $\varepsilon d^2D_{3/2}$ 和 $\varepsilon d^2D_{5/2}$. 顺便指出，在连续电子态符号前用 ε 代替了束缚态符号前的 n，这是因为连续区可看成能级间隔无限小的区域，而 ε 在数学上通常表示无限小.

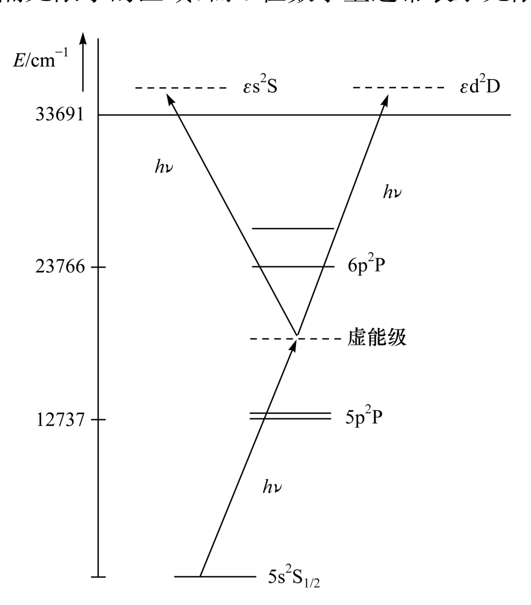


图 4.2.1　铷原子非共振双光子跃迁能级图

现在讨论经由图 4.2.1 所示的跃迁通道电离光电子波函数. 处于基态的铷原子两个磁子能级 $m_s=\pm1/2$，$m_j=\pm1/2$ 上的粒子数在初始状态时是均等分布的. 每一个连续态分波可以表示为球谐函数 $Y_{lm}(\Theta,\Phi)$的乘积[1,2]. 对于沿 x 轴方向偏振的线偏振光，根据角动量跃迁选择定律，$\Delta l=\pm1$，$\Delta m_j=0$，以及 $\Delta j=0,\pm1$ 可知，对于 $m_j=1/2$，允许的电离通道如图 4.2.2 所示. $S_1\sim S_5$ 为对应于基态到三个连续态的五个电离通道双光子跃迁矩阵元. 很明显，对于 $m_j=-1/2$，各跃迁电离通道与 $m_j=1/2$ 的情况相同，且球谐函数也是相似的，除了 Y_{21}要改为 Y_{2-1}，其余的都相同；而对于沿 z 方向传播的圆偏振光，$\Delta l=\pm1$，$\Delta m_j=\pm1$，以及 $\Delta j=0,\pm1$，电离通道和出射波的球谐函数绘于图 4.2.3. 圆偏振光不激发 s 分波，所以不会出现 Y_{00}.

由图可见，对于线偏振光的双光子电离过程，连续末态是$|\varepsilon S\rangle$和$|\varepsilon D\rangle$的相干叠加，前者包含 Y_{00}，后者包含 Y_{20}、Y_{21} 和 Y_{2-1}；对于圆偏振光，在连续区只有$|\varepsilon D\rangle$态存在，跃迁振幅包含 Y_{21}、Y_{2-1}、Y_{22} 和 Y_{2-2}；对于椭圆偏振光，情况相当复杂，很难用类似的图表示跃迁通道，但连续末态是所有六个球谐函数 Y_{00}、Y_{20}、Y_{21}、Y_{2-1}、Y_{22} 和 Y_{2-2} 的线性叠加. 使用椭圆偏振光可以达到双光子电离的完整测量，我们将会详细讨论使用椭圆偏振光测量光电子角分布、完整确定原子微观参数的必要性.

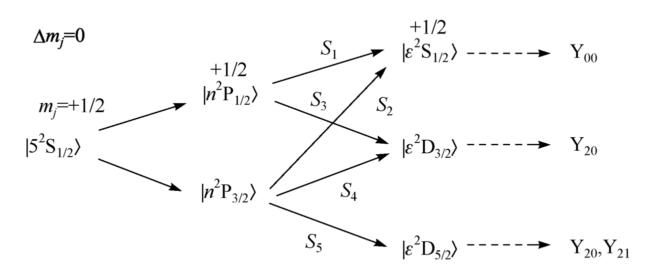


图 4.2.2　铷原子线偏振光双光子电离通道

$S_1 \sim S_5$ 代表双光子跃迁径向矩阵元

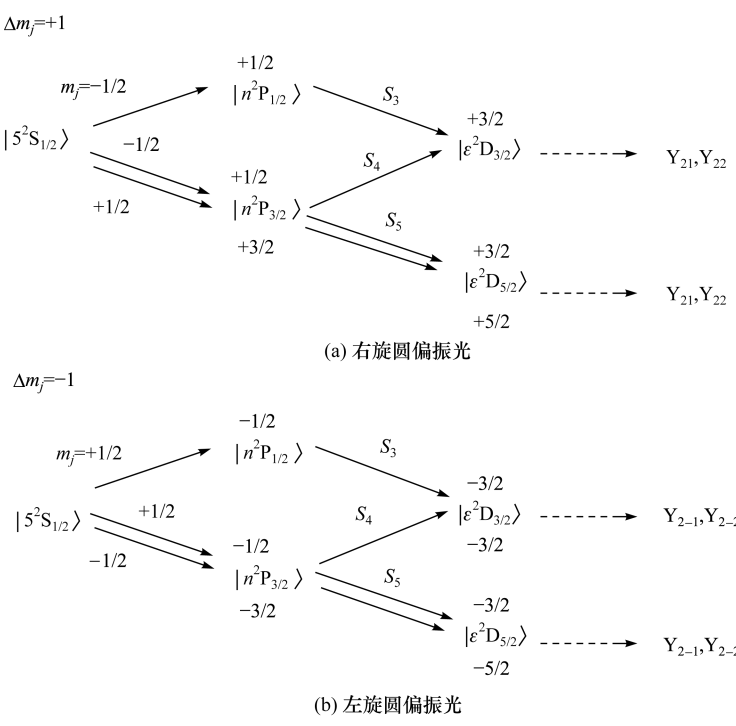


图 4.2.3　铷原子圆偏振光双光子电离通道

$S_3 \sim S_5$ 代表双光子跃迁径向矩阵元. 圆偏振光不激发 s 分波，所以不出现 Y_{00}

4.2.2　极坐标平面内光电子角分布测量

1. 基本原理与方法

在多光子电离过程中，末态通常包含不止一个分波，每一个分波可由对应于确定轨道角动量态的球谐函数 $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ 表示，而光电子角分布是由原子的能态和光场的性质等多个因素决定的，这些因素包括光电离过程所包含的初态、中间态和连续末态到达自由电子不同分波的跃迁振幅和相对相位，以及光波的波长与偏振态等.

通常使用微分光电离截面来定量描述光电子角分布，可通过计算初态到连续态的电偶极矩阵元得到. 我们知道，束缚态的波函数由主量子数 n、角动量量子数 l 和磁量子数 m 来表征. 在球对称势场中，可以表示为

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})=R_{nl}(\boldsymbol{r})\mathrm{Y}_{lm}(\vartheta,\varphi) \tag{4.2.1}$$

式中，$R_{nl}(\boldsymbol{r})$是径向波函数；$\mathrm{Y}_{lm}(\vartheta,\varphi)$是球谐函数.

连续末态波函数是入射球面波和出射平面波的叠加，可以展开成球谐函数的乘积[3]

$$\boldsymbol{\Psi_k}(\boldsymbol{r}) = 4\pi\sum_{l'=0}^{\infty}\mathrm{i}^{l'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\xi_{l'}}G_{kl'}(r)\sum_{m=-l'}^{+l'}\mathrm{Y}^{*}_{l'm}(\Theta,\Phi)\mathrm{Y}_{l'm}(\vartheta,\varphi) \tag{4.2.2}$$

式中，G_{kl} 是第 l 个分波波函数的径向部分；$\xi_{l'}$ 是相应的相移；电子波矢 $\boldsymbol{k}$ 和其位置矢量 $\boldsymbol{r}$ 分别由(k,Θ,Φ)和(r,ϑ,φ)表示.

设原子和辐射场相互作用哈密顿量为 H'，单光子电离过程的光电子角分布正比于以下矩阵元绝对值的平方：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\propto|\langle\boldsymbol{\Psi_k}|H'|\boldsymbol{\Psi}_{nlm}\rangle|^2 \tag{4.2.3}$$

式中，ψ_{nlm} 是系统初态波函数；ψ_k 是电子波函数. 在偶极近似下

$$H'=-e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{r}=-eE\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{r}$$

式中，$\boldsymbol{E}$ 是光波的电场；$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 是单位偏振矢量. 这样方程(4.2.3)可以表示为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\propto|\langle\boldsymbol{\Psi_k}|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{r}|\boldsymbol{\Psi}_{nlm}\rangle|^2 \tag{4.2.4}$$

如果光场是线偏振的，并取 z 轴为偏振方向，即 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=(0,0,1)$，则 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{r}=r\cos\vartheta$. 单光子电离过程的光电子角分布可表示为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{\sigma_{\mathrm{T}}}{4\pi}[1+\beta\mathrm{P}_2(\cos\Theta)] \tag{4.2.5}$$

式中，σ_{T} 是总的单光子电离截面；β 是表征光电子角分布的非对称参数；而

$$\mathrm{P}_2(\cos\Theta)=\frac{1}{2}(3\cos^2\Theta-1)$$

是二阶勒让德多项式.

对于多光子过程，线性偏振光作用下光电子角分布的一般表达式为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma^{(N)}}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\sigma_{\mathrm{T}}^{(N)}}{4\pi}\sum_{j=0}^{N}\beta_{2j}\mathrm{P}_{2j}(\cos\Theta) \tag{4.2.6}$$

式中，$\sigma_{\mathrm{T}}^{(N)}$ 是 N 个光子的总光电离截面，单位是 $\mathrm{cm}^{2N}\cdot\mathrm{s}^{N-1}$；系数 β_{2j}，如上所述，是表征光电子角分布的非对称参数，是微观原子参数的函数，与光场强度无关；P_{2j} 是勒让德多项式.

对于双光子电离过程，$N=2$，方程(4.2.6)简化为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{\sigma_T}{4\pi}[1+\beta_2 P_2(\cos\Theta)+\beta_4 P_4(\cos\Theta)] \tag{4.2.7}$$

传统的实验研究都是使用线偏振光的多光子电离. 如图 4.2.4(a)所示，量子化轴由光场的偏振电矢量 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 确定，通常取 z 轴方向，Θ 是出射光电子方向与入射光的偏振方向 z 的夹角. 用这种安排可以测量垂直于激光束的极化平面（y-z 平面）内的光电子角分布，也就是测量光电子在该平面内不同 Θ 角度时的光电子流密度. 可以固定激光偏振方向，在极化平面内每隔一定角度转动光电子探测器；也可以固定探测器转动激光偏振方向. 通常是采用后者，因为转动激光偏振方向要方便得多，如图 4.2.4(b)所示.

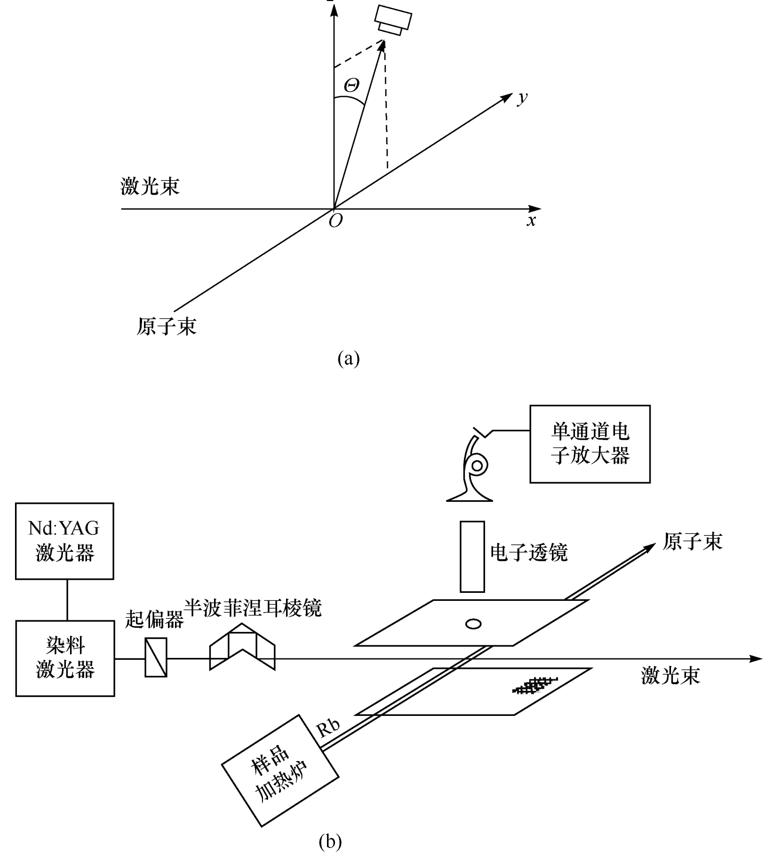


图 4.2.4　测量光电子角分布传统方法实验装置示意图

起偏器纯化来自染料激光器的线偏振光，半波菲涅耳棱镜旋转线偏振光的偏振方向. 棱镜转过 θ 角，偏振方向旋转 2θ. 光电子通过上电极板中心孔由电子透镜聚焦后进入光电子探测器计数

2. 光电子角分布测量简介

我们现在举一实例来说明如何使用这一方法测量光电子角分布，并由此获得原子参数的实验方法. 图 4.2.4(b)为线偏振光激发的光电子角分布传统测量方法示意图. 实验使用 Nd：YAG 激光泵浦的可调谐脉冲染料激光器输出的线偏振光激发铷原子双光子电离，测量在极化平面内的光电子角分布[4]. 该实验使用一半波菲涅耳棱镜旋转激光偏振方向，以激光束为轴线每旋转 10°记录一次光电子信号，作为一个数据点，每个数据点是通过发射 2400 个激光脉冲所探测到的累积光电子数. 转动一圈测得 36 个点，再以这些数据分别作为矢径的相对长度和相应的角度 Θ 在极坐标平面上作出数据点(＋)，角度为 Θ 的数据是与角度为 $\Theta+180°$的数据的平均值. 实验使用了染料激光器输出的 8 个波长，从 532nm 到 591nm，分别对每一个波长进行测量. 图 4.2.5 中的曲线是 8 个波长测量的数据点与最佳拟合曲线，即极化平面内的光电子角分布曲线. 由此图还看到激光波长的改变(光电子能量不同)对角分布的影响.

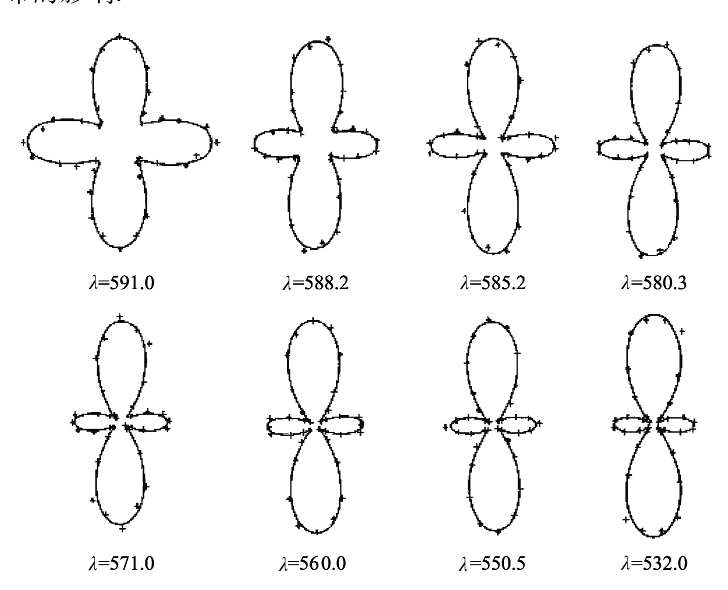


图 4.2.5　8 个波长(单位：nm)测量的光电子角分布的数据点(＋)与最佳拟合曲线
激光束垂直于纸面，竖直方向偏振[4]

方程(4.2.7)是双光子电离光电子角分布的一般表达式. 如果调整两个系数 β_2、β_4 使得方程所描绘的曲线与实验数据最佳拟合，即可得到光电子角分布最佳拟合曲线，即图中的实线. 因而也就得到了系数 β_2、β_4，而这两个系数是原子光电离参数的函数. 这几个参数就是上面说明过的两个连续通道激发的连续波相位差 $\phi_s-\phi_d$，s 波和 d 波的相对电离截面 σ_s/σ_d，以及 d 波两个精细结构分量的光激发相对电

离截面 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$，这三个原子参数决定了光电子的角分布.下面首先讨论光电子角分布与这些原子参数的定量关系，再讨论根据光电子角分布实验数据得到原子参数的方法，并说明用这种传统的方法确定原子参数的不足之处.

4.2.3　原子微观参数与光电子角分布的关系

1. 线偏振光光电子角分布

我们首先考虑线偏振光从 s 初态激发的碱金属原子双光子电离光电子角分布的一些细节.光电子角分布一般表达式(4.2.7)也可以写成 $\cos\Theta$ 幂级数和的形式：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\alpha_0(1+\alpha_2\cos^2\Theta+\alpha_4\cos^4\Theta) \tag{4.2.8a}$$

或谐和级数形式

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=a_0(1+a_2\cos 2\Theta+a_4\cos 4\Theta) \tag{4.2.8b}$$

系数 α_2、α_4 或 a_2、a_4 也是上述三个原子参数的函数，且可以通过对光电子角分布实验数据的拟合得到.下面我们讨论系数 a_2、a_4 与三个原子参数的定量关系.

由理论分析，双光子电离光电子角分布可用双光子跃迁振幅表示成下列形式[5]：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{1}{2}\{|T_{++}^{q}|^2+|T_{--}^{q}|^2+|T_{+-}^{q}|^2+|T_{-+}^{q}|^2\} \tag{4.2.9}$$

式中，T_{fi}^{q} 为跃迁振幅，$q=0,+1,-1$ 是描写光场偏振态的记号，分别表示线偏振、右旋圆偏振和左旋圆偏振光，相应于 $\Delta m_j=0,+1,-1$ 的三种情况.对于线偏振光，跃迁振幅 T_{fi}^{q} 可写成下列形式：

$$\begin{aligned} T_{++}^{0}=T_{--}^{0}=&\mathrm{Y}_{00}(\Theta,\Phi)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_{\mathrm{s}}}\left(\frac{1}{9}\right)(S_1+2S_2)\\ &+\mathrm{Y}_{20}(\Theta,\Phi)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_{\mathrm{d}}}\left(\frac{-2}{45\sqrt{5}}\right)(5S_3+S_4+9S_5) \end{aligned} \tag{4.2.10}$$

$$T_{-+}^{0}=\mathrm{Y}_{21}(\Theta,\Phi)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_{\mathrm{d}}}\left(\frac{2}{15\sqrt{30}}\right)(5S_3+S_4-6S_5)$$

$$T_{+-}^{0}=T_{-+}^{0}\quad(\text{需将上式中的 }\mathrm{Y}_{21}\text{ 换成 }\mathrm{Y}_{2-1})$$

T_{fi}^{q} 中的 f 和 i 分别表示末态和初态的电子自旋，即+，−代表 $m_s=+1/2(m_j=+1/2)$ 或 $-1/2(m_j=-1/2)$；$S_1\sim S_5$ 为双光子跃迁径向矩阵元(图 4.2.3)；ξ_{s}，ξ_{d} 分别为 s 波和 d 波相位.我们可以由说明铷原子双光子电离通道的图 4.2.3 定性地考察这些结果.(S_1+2S_2)是与 s 分波相联系的因子，$(5S_3+S_4+9S_5)$则是与 d 分波相联系的，而$(5S_3+S_4-6S_5)$是来自连续 d 态的精细结构的影响.

如用

$$S_s=\frac{S_1+2S_2}{3},\quad S_d=\frac{5S_3+S_4+9S_5}{15}$$

分别代表激发 s 波和 d 波的平均跃迁矩，用

$$S_{\Delta d}=\frac{5S_3+S_4-6S_5}{15}$$

代表激发到精细能态 $D_{5/2}$ 和 $D_{3/2}$ 的跃迁矩之间的非对称参数，得到

$$\frac{S_s}{S_d}=5\left(\frac{S_1+2S_2}{5S_3+S_4+9S_5}\right),\quad \frac{S_{\Delta d}}{S_d}=\frac{5S_3+S_4-6S_5}{5S_3+S_4+9S_5} \tag{4.2.11}$$

式中，S_s/S_d 表示 s 波对光电离过程的相对贡献，而 $S_{\Delta d}/S_d$ 则反映了精细结构对 d 波 $j=3/2, j=5/2$ 分量的影响.

对于线偏振光，经由这些电离通道的各电离截面可以对方程(4.2.9)角度(Θ, Φ)积分得到(需利用方程(4.2.10))：

$$\sigma_s=\frac{1}{9}\left(\frac{S_1+2S_2}{3}\right)^2 \quad (对\ 5s^2S_{1/2}\to\varepsilon^2S_{1/2}通道) \tag{4.2.12a}$$

$$\sigma_{3/2}=\frac{8}{225}\left(\frac{5S_3+S_4}{6}\right)^2 \quad (对\ 5s^2S_{1/2}\to\varepsilon^2D_{2/3}通道) \tag{4.2.12b}$$

$$\sigma_{5/2}=\frac{12}{225}S_5^2 \quad (对\ 5s^2S_{1/2}\to\varepsilon^2D_{2/5}通道) \tag{4.2.12c}$$

$$\sigma_d=\sigma_{3/2}+\sigma_{5/2} \tag{4.2.12d}$$

将式(4.2.10a)～式(4.2.10d)代入方程(4.2.9)，利用式(4.2.11)，运算整理后可以得到形如式(4.2.8b)的角分布表达式，两个系数 a_2、a_4 分别为

$$a_2=\frac{12[1-2(S_s/S_d)\cos\Delta\xi]}{11+8(S_s/S_d)^2-8(S_s/S_d)\cos\Delta\xi+9(S_{\Delta d}/S_d)^2} \tag{4.2.13a}$$

$$a_4=\frac{9[1-(S_{\Delta d}/S_d)^2]}{11+8(S_s/S_d)^2-8(S_s/S_d)\cos\Delta\xi+9(S_{\Delta d}/S_d)^2} \tag{4.2.13b}$$

式中，$\Delta\xi=\xi_s-\xi_d$ 是连续态 s 波和 d 波之间的相对相位.

由式(4.2.11)和式(4.2.12)，参数 S_s/S_d 和 $S_{\Delta d}/S_d$ 可以进一步表示为电离截面的函数

$$\frac{S_s}{S_d}=\left\{\frac{4\sigma_s}{5\sigma_d}\left[1+\frac{3}{2}\left(\frac{S_{\Delta d}}{S_d}\right)^2\right]\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{4.2.14a}$$

以及

$$\frac{S_{\Delta d}}{S_d}=\frac{1-(2\sigma_{5/2}/3\sigma_{3/2})^{1/2}}{1+(3\sigma_{5/2}/2\sigma_{3/2})^{1/2}} \tag{4.2.14b}$$

由此可见，关系式(4.2.13)和式(4.2.14)将光电子角分布表达式(4.2.8b)中的两个系数 a_2、a_4 与三个原子参数联系在一起.下面举几个例子来直观地说明这些参

数对角分布的影响.

2. 原子微观参数对光电子角分布的影响

本节具体讨论上述三个原子参数对光电子角分布的影响，通过改变这些参数观察角分布的变化. 为了便于说明，对式(4.2.13)作一些符号上的简化.

令

$$A=\frac{S_{\mathrm{s}}}{S_{\mathrm{d}}}=\left[\frac{4\sigma_{\mathrm{s}}}{5\sigma_{\mathrm{d}}}\left(1+\frac{B^2}{6}\right)\right]^{1/2} \tag{4.2.15a}$$

$$B=3\,\frac{S_{\Delta\mathrm{d}}}{S_{\mathrm{d}}}=3\,\frac{1-(2\sigma_{5/2}/3\sigma_{3/2})^{1/2}}{1+(3\sigma_{5/2}/2\sigma_{3/2})^{1/2}} \tag{4.2.15b}$$

式(4.2.13a)和式(4.2.13b)分别简化为

$$a_2=\frac{12[1-2A\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})]}{11+8A^2-8A\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})+B^2} \tag{4.2.16a}$$

$$a_4=\frac{9-B^2}{11+8A^2-8A\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})+B^2} \tag{4.2.16b}$$

上面已说明，s 和 d 分波波函数的相位差 $\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}}$，s 和 d 波离化通道的相对电离截面 $\sigma_{\mathrm{s}}/\sigma_{\mathrm{d}}$，以及 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 等三个参数决定了光电子角分布. 从式(4.2.15a)可看出，A 表示 s 波对角分布的贡献大小；从式(4.2.15b)可看出，B 表示 d 波 $j=3/2$ 和 $5/2$ 两精细结构分量相对强度对角分布的影响.

现在我们看一下这些参数影响角分布的几个例子：

(1) 纯 s 波：设想将图 4.2.1 中的 D 通道关闭，只考虑 S 通道，也就是令 D 通道电离截面为 0，这时 $A\rightarrow\infty$，$B=0$，$a_2=a_4=0$，由方程(4.2.8b)，$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=a_0$，在极坐标平面上就是一个以 a_0 为半径的圆(图 4.2.6(a))，这正是我们熟悉的 s 波在极坐标平面上的表示.

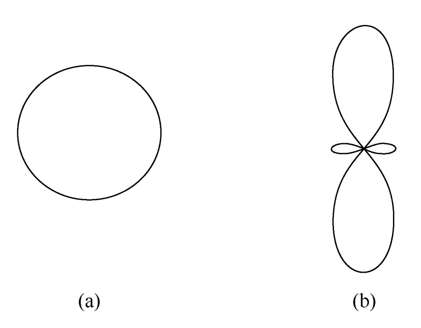


图 4.2.6　纯 s 波(a)和纯 d 波(b)在极坐标平面上的角分布

(2) 纯 d 波：现在只考虑 D 通道，这时 S 通道电离截面为 0，即 $\sigma_s=0$，$A=0$. 如令 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=1.5$，$B=0$，由式(4.2.8b)绘出的角分布如图 4.2.6(b)所示. 在这种特殊情况，角分布曲线上下和左右叶瓣在角度 $\Theta=\pm54.74°$ 和 $\pm125.26°$ 处汇集于极坐标中心点，即矢径等于零. 也就是说，在这四个角度出射光电子几率为零.

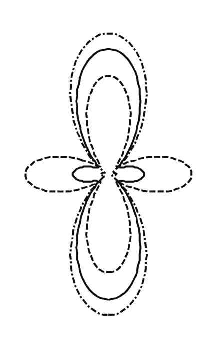


图 4.2.7 s 波和 d 波的相位差 $\xi_s-\xi_d$ 对光电子角分布的影响

$\xi_s-\xi_d=0$(虚线)、$\pi/2$(实线)和 π(点划线)，对所有三种情况，设 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=11.5$，$\sigma_s/\sigma_d=0.2$

(3) $\xi_s-\xi_d$ 的影响：实际的光电子角分布是 s 波和 d 波的叠加. 我们看两波之间的相位影响. 固定 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=11.5$，$\sigma_s/\sigma_d=0.2$，设两波之间相位差分别为 $\xi_s-\xi_d=0$、$\pi/2$ 和 π，根据方程(4.2.8b)在极坐标平面内绘出的三条角分布曲线如图 4.2.7 所示. 三个不同相位差的角分布分别以虚线、实线和点划线表示.

(4) σ_s/σ_d 的影响：图 4.2.8 示出了 s 波和 d 波三个不同相对电离截面的影响. 固定 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=11.5$，$\xi_s-\xi_d=\pi/2$，分别以 $\sigma_s/\sigma_d=0.1$、0.4 和 0.7 绘出角分布，三个不同相对电离截面的角分布分别是点划线、实线和虚线.

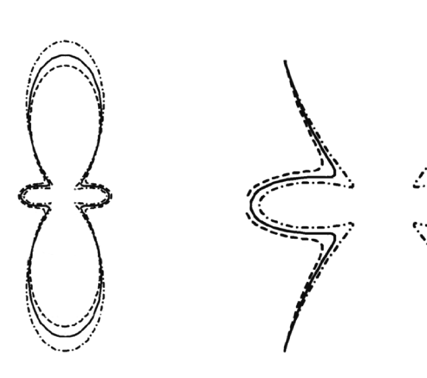


图 4.2.8 s 波和 d 波的相对电离截面 σ_s/σ_d 对光电子角分布的影响

$\sigma_s/\sigma_d=0.1$(点划线)、0.4(实线)和 0.7(虚线)，对所有三种情况，$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=11.5$，$\xi_s-\xi_d=\pi/2$

(5) $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$的影响：图 4.2.9 示出了 d 波 $j=3/2$，5/2 两精细结构分量相对截面对角分布的影响. 设 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=11.5$ 和 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=1.5$，固定 $\xi_s-\xi_d=\pi/2$，$\sigma_s/\sigma_d=0.2$ 绘出的两条角分布曲线分别为虚线和实线. 可以看出，$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$虽有影响，但不太明显.

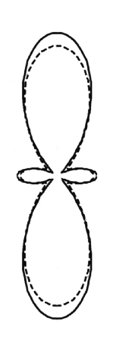
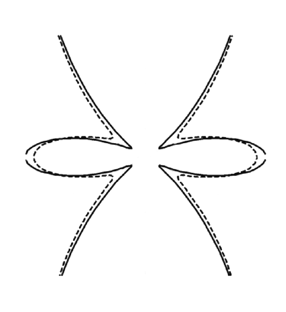



图 4.2.9　d 波 $j=3/2,5/2$ 两精细结构
分量相对电离截面对角分布的影响
$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=11.5$(虚线)和 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=1.5$(实线). 对
两种情况,都是固定 $\xi_s-\xi_d=\pi/2$,$\sigma_s/\sigma_d=0.2$

由这几个例子我们看到各原子参数对光电子角分布的影响. s 波和 d 波相对相位及其电离截面 σ_s/σ_d 比 D 通道两个精细分量的相对电离截面 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 的影响大得多,这可从图 4.2.9 中看出. $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 的改变从 11.5 到 1.5,而角分布曲线变化不大,这说明通过光电子角分布的测量确定相位差 $\xi_s-\xi_d$ 和两波相对电离截面 σ_s/σ_d 值的精度要高于确定 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 值的精度.

4.2.4　原子微观参数的确定

由以上讨论可知,原则上可以根据实验得到的角分布数据获得这些参数. 系数 a_2、a_4 可以由方程(4.2.8b)与实验数据(图 4.2.6 中的数据点+)的拟合得到,但要由这两个系数确定原子参数,还有一定的困难. 我们已经看到,共有 3 个原子参数决定了这一角分布,但决定角分布的方程(4.2.8b)只有 2 个拟合系数 a_2 和 a_4. 在方程(4.2.13a)和方程(4.2.13b)中包含 3 个需要确定的未知参数. 因此传统线偏振光的双光子角分布测量不能唯一确定这 3 个参数,必须要借助于理论结果或其他方法获得其中一个参数才可以确定另外两个. 文献[6]根据过去对铷原子束缚态(非常接近电离阈值)的实验结果,假定自旋轨道相互作用对两精细结构分量的影响可以忽略,即设 $S_{\Delta d}/S_d=0$,由式(4.2.14b),$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=1.5$,这样方程(4.2.13a)和方程(4.2.13b)只含有 $\cos\Delta\xi$ 和 S_s/S_d 两个待定参数了. 因此由所得数据点的拟合获得参数 a_2 和 a_4 的值,解出两个未知量 $\cos\Delta\xi$ 和 S_s/S_d(也就是由式(4.2.14a)得到 σ_s/σ_d,因已设 $S_{\Delta d}/S_d=0$). 如果精细结构的影响不能忽略,仅通过这一种方法无法同时获得三个参数. 另外,对于相位差,所得到的是余弦值,余弦函数是相位反转不变量,也就是在 $0\sim2\pi$ 区间内一个余弦值同时与两个角度相对应,因此相位差还是不能唯一确定. 另一个方法是,可以由半经典量子亏损理论得到 s 波和 d 波的相位,再按照上述方法得到 σ_s/σ_d 和 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$. 因此,仅靠线偏振光

的这种传统的测量方法不能完整可靠地确定原子的微观参数.

另外,除了上述几个获取数据的不足外,由于光学元件及机械传动机构精密度的限制,用半波棱镜转动激光束时不能完全保证光束位置、偏振态及光强不变.因此测量结果也会由此带来一些误差.

下面将要详细讨论用椭圆偏振光激发的双光子电离,使用一种光电子成像装置采集光电子角分布影像,并由此影像获得铷原子双光子电离的三个动力学参数的原理与方法.使用这一方法就完全克服了线偏振光的传统测量方法的不足.

4.3　任意偏振光双光子电离光电子角分布理论

4.3.1　光电子角分布的一般表达式

为讨论椭圆偏振光激发的光电子角分布及完整地获得铷原子双光子电离的三个微观参数,需要首先建立任意偏振光双光子电离光电子角分布一般理论.本节将根据文献[7]确定多光子电离微分截面的一般形式及文献[8]由圆偏振光和线偏振光激发碱金属原子的双光子和三光子电离的方法推导任意偏振光双光子电离的光电子角分布的一般表达式.

包括线偏振、圆偏振以及椭圆偏振光的电场可以写成以下平面波的形式:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=E_0\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\exp[-\mathrm{i}(\omega t-\beta y)]+\mathrm{c.\,c.} \tag{4.3.1}$$

式中,$+\hat{\boldsymbol{y}}$ 是光波传播方向;$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\varepsilon_1\hat{\boldsymbol{x}}+\varepsilon_3\hat{\boldsymbol{z}}$ 为描述光场偏振的单位矢量①,并将 $\hat{\boldsymbol{z}}$ 轴定为竖直向上方向.一般情况两个分量 $\varepsilon_1=\varepsilon_1'+\mathrm{i}\varepsilon_1''$ 和 $\varepsilon_3=\varepsilon_3'+\mathrm{i}\varepsilon_3''$ 为复数,量值和三个分量之间的相位描述了光场的偏振态.与我们以下将要讨论的内容有关的主要偏振态是 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\mathrm{i}\varepsilon_1''\hat{\boldsymbol{x}}+\varepsilon_3'\hat{\boldsymbol{z}}$,其中 ε_1'' 和 ε_3' 是正实数,且 $\varepsilon_1''\neq\varepsilon_3'$,该矢量描写左旋椭圆偏振光.我们按照玻恩和沃尔夫(Wolf)的定义,即观察者面向光源,当光矢量顺时针旋转时为右旋椭圆偏振光,反时针旋转时为左旋椭圆偏振光.对这一偏振态,$\hat{\boldsymbol{x}}$ 分量超前 $\hat{\boldsymbol{z}}$ 分量,面对光波传播方向 $+\hat{\boldsymbol{y}}$ 观察,电矢量反时针旋转.$\varepsilon_3'>\varepsilon_1''$ 时,椭圆的主轴是竖直的;$\varepsilon_3'<\varepsilon_1''$ 时,椭圆的主轴是水平的.同样讨论可知,矢量 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=-\mathrm{i}\varepsilon_1''\hat{\boldsymbol{x}}+\varepsilon_3'\hat{\boldsymbol{z}}$ 描写右旋偏振光.

Bebb 和 Gold 用多光子电离的微扰处理方法证明了双光子电离光电子角分布可以写成下式[7]:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{\hbar}|T_{fg}|^2 \tag{4.3.2}$$

式中,m 是电子质量;$\alpha=e^2/(\hbar c)\approx1/137$ 是精细结构常数;$\boldsymbol{k}$ 是光电子的动量矢量;还有

① 参阅第8章8.4.1节光场偏振态的描述.

$$T_{fg}=\sum_{n}\frac{\langle \boldsymbol{k}\mid\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{r}\mid n\rangle\langle n\mid\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{r}\mid g\rangle}{(\omega_n-\omega_g-\omega)} \tag{4.3.3}$$

是双光子跃迁矩. 其中,$\langle \mathrm{i}|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{r}|j\rangle$是光电子位置算符在光场偏振矢量方向投影的矩阵元;$\hbar\omega_n$ 和 $\hbar\omega_g$ 是原子初态$|g\rangle$和非共振中间态$|n\rangle$的能量. 在图 4.2.1 中,所有各态能量值都是相对于基态的能量,所以 $\omega_g=0$. 式(4.3.2)表达的是对所有与初态偶极相连的中间态求和,包括所有多重 P 态结构,$|n\rangle=|n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_j,m_j\rangle$,$j=1/2$,3/2. 激光频率与这些中间能态的近共振会大大增强跃迁速率,同时也会因与中间态精细和超精细结构有关的效应影响角分布. 为了避免这些效应,我们在实验中所选用的激光频率介于 16950～18800cm^{-1}. 其单光子能量大致位于 $5\mathrm{p}^2\mathrm{P}_J$ 和 $6\mathrm{p}^2\mathrm{P}_J$ 中间能态,如图 4.2.1 所示.

铷原子在初始时刻基态$|g\rangle=|5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2},m_s\rangle$,$m_s=\pm\dfrac{1}{2}$的两个磁子能级布居数相等. 方程(4.3.2)确定的角分布是由基态$|g\rangle$的所有初始自旋态的平均,以及对连续态电子自旋末态求和决定的. 光电子动量末态 $\boldsymbol{k}$ 可以写成角动量态的线性叠加[3,8]

$$|\boldsymbol{k}\rangle=\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{m'_l=-l'}^{l'}4\pi(\mathrm{i})^{l'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\xi_{l'}}G_{l'}(r)\times \mathrm{Y}^{*}_{l'm'_l}(\Theta,\Phi)\mathrm{Y}_{l'm'_l}(\theta,\phi)\chi_{\mathrm{s}} \tag{4.3.4}$$

式中,Y_{lm}是球谐函数;Θ,Φ 是光电子动量方向的两个角度;r,θ,ϕ 是其空间位置矢量的大小与方位;由双光子跃迁过程到达的轨道角动量末态包括 $l'=0,2$,即$|f\rangle=|\varepsilon\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2},m'_j\rangle$或$|\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{j'},m'_j\rangle$,$j'=3/2,5/2$;函数 χ_{s} 代表光电子自旋态,其沿 $\hat{z}$ 轴投影可以是$\pm\hbar/2$;$G_{l'}(r)$是连续态波函数的径向部分,在$|\boldsymbol{k}|r\gg1$ 时,趋向于$(|\boldsymbol{k}|r)^{-1}\sin[|\boldsymbol{k}|r+|\boldsymbol{k}|^{-1}\ln(2|\boldsymbol{k}|r)-l'\pi/2+\xi_{l'}]$;$\xi_{l'}$是相应的连续波函数渐近相位,可以写成量子亏损相位 $\delta_{l'}$ 和库仑相位 $\eta_{l'}$ 之和[9,10],量子亏损相位 δ_l 是光电子动能的缓变函数,可以由 S 和 D 束缚态的能量测量结果外推得到[6,11]. 对于铷原子的 s 波和 d 波,量子亏损相位差由下式给出(参见附录 D 推导):

$$\delta_{\mathrm{s}}-\delta_{\mathrm{d}}=(1.7842-0.774\varepsilon+1.75\varepsilon^2)\pi \tag{4.3.5}$$

式中,ε 为电子能量,单位是里德伯. 而对两个通道$^2\mathrm{D}_{3/2}$,$^2\mathrm{D}_{5/2}$的量子亏损相位原则上是有差别的,但由束缚态能级估算[6]该相位差值只有 0.003π. 下面将看到这一差值远小于 s 波和 d 波相位差 $\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}}$,因此两个连续 d 波精细分量之间的相位差可以忽略不计. 库仑相位为

$$\eta_{l'}=\arg\left[\Gamma\left(l'+1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\right] \tag{4.3.6}$$

式中,Γ 是复 Γ 函数. 可以导出 s 波和 d 波库仑相位差是(参见附录 C 推导)

$$\eta_{\mathrm{s}}-\eta_{\mathrm{d}}=\arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}\right)+\arctan\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right) \tag{4.3.7}$$

式(4.3.5)和式(4.3.7)表达的两个相位差之和对光电子角分布起着重要作用.本章稍后我们将看到通过椭圆偏振光测量的光电子角分布可以精确确定这一参数.

对于任意偏振光场,双光子电离光电子角分布可以表示为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{m\alpha^2\omega^2\,|\boldsymbol{k}|}{2\hbar}\times\sum_g\left|\sum_{f,n}\frac{\langle\boldsymbol{k}\,|\,f\rangle\langle f\,|\,(\varepsilon_1x+\varepsilon_3z)\,|\,n\rangle\langle n\,|\,(\varepsilon_1x+\varepsilon_3z)\,|\,g\rangle}{\omega_n-\omega}\right|^2 \tag{4.3.8}$$

中间态 $n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_j$ 上的所有 m_j 子能级对光电子角分布都有贡献,光场 $\hat{z}$ 分量诱导 $\Delta m_j=0$ 的跃迁,而 $\hat{x}$ 分量则是驱动 $\Delta m_j=\pm1$ 的跃迁.在吸收两个光子后,激光场将激发一个相干叠加波,该波包含 $l'=2$ 的 $m_{l'}=0,\pm1,\pm2$ 的分量,以及 $l'=0,m_{l'}=0$ 的分量.混合态的各个部分取决于光场偏振分量 ε_1 和 ε_3 的相对大小和相位.

在计算方程(4.3.7)的矩阵元后,角分布简化为以下形式:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{m\alpha^2\omega^2\,|\boldsymbol{k}|}{2\hbar}\sum_{i,j=+/-}|\,T_{ij}^{(33)}\varepsilon_3^2+T_{ij}^{(13)}\varepsilon_1\varepsilon_3+T_{ij}^{(11)}\varepsilon_1^2\,|^2 \tag{4.3.9}$$

式中,$T_{ij}^{(pq)}$ 为双光子跃迁矩的空间分量,其中 $i,j=+,-$ 分别表示初态和末态的电子自旋,$p,q=1,3$ 表示相应的空间分量,这些跃迁矩的的具体形式为

$$T_{++}^{(33)}=\frac{1}{3}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{s}}\mathrm{Y}_{00}(\Theta,\Phi)S_\mathrm{s}-\frac{2}{3\sqrt{5}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{d}}\mathrm{Y}_{20}(\Theta,\Phi)S_\mathrm{d} \tag{4.3.10a}$$

$$T_{++}^{(13)}=\frac{1}{\sqrt{30}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{d}}\{2[\mathrm{Y}_{21}(\Theta,\Phi)-\mathrm{Y}_{2-1}(\Theta,\Phi)]S_\mathrm{d}-[\mathrm{Y}_{21}(\Theta,\Phi)+\mathrm{Y}_{2-1}(\Theta,\Phi)]S_{\Delta\mathrm{d}}\} \tag{4.3.10b}$$

$$\begin{aligned}T_{++}^{(11)}=&\frac{1}{3}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{s}}\mathrm{Y}_{00}(\Theta,\Phi)S_\mathrm{s}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{d}}\left\{\frac{1}{3\sqrt{5}}\mathrm{Y}_{20}(\Theta,\Phi)S_\mathrm{d}\right.\\&\left.-\frac{1}{\sqrt{30}}\left\{[\mathrm{Y}_{22}(\Theta,\Phi)+\mathrm{Y}_{2-2}(\Theta,\Phi)]S_\mathrm{d}-[\mathrm{Y}_{22}(\Theta,\Phi)-\mathrm{Y}_{2-2}(\Theta,\Phi)]S_{\Delta\mathrm{d}}\right\}\right\}\end{aligned} \tag{4.3.10c}$$

$$T_{+-}^{(33)}=\sqrt{\frac{2}{15}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{d}}\mathrm{Y}_{21}(\Theta,\Phi)S_{\Delta\mathrm{d}} \tag{4.3.10d}$$

$$T_{+-}^{(13)}=\frac{1}{\sqrt{5}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{d}}\left[\mathrm{Y}_{20}(\Theta,\Phi)-\sqrt{\frac{2}{3}}\mathrm{Y}_{22}(\Theta,\Phi)\right]S_{\Delta\mathrm{d}} \tag{4.3.10e}$$

$$T_{+-}^{(11)}=-\frac{1}{\sqrt{30}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_\mathrm{d}}[\mathrm{Y}_{21}(\Theta,\Phi)-\mathrm{Y}_{2-1}(\Theta,\Phi)]S_{\Delta\mathrm{d}} \tag{4.3.10f}$$

$i,j=--(-+)$ 分量的 $T_{ij}^{(pq)}$ 可由将 $++(+-)$ 分量的 $T_{ij}^{(pq)}$ 中的 Y_{lm} 改为 Y_{l-m} 得到,并要将 $(pq)=(13)$ 分量的 $T_{ij}^{(pq)}$ 改变成一号.如 4.2.4 节所说明的,约化双光子跃迁矩 $S_\mathrm{s}=(S_1+2S_2)/3$ 表示激发 s 波的平均跃迁矩.激发 d 波的平均跃迁矩是

$S_d=(5S_3+S_4+9S_5)/15$,激发到 $D_{5/2}$ 和 $D_{3/2}$ 的两个通道的跃迁矩间的非对称性表示为 $S_{\Delta d}=(5S_3+S_4-6S_5)/15$. $S_1\sim S_5$ 是不同中间态和末态之间的双光子跃迁径向矩阵元. 其一般定义为[5]

$$S=4\pi\sum_n\frac{\langle f\mid r\mid n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_j\rangle\langle n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_j\mid r\mid g\rangle}{\omega_{n,j}-\omega} \tag{4.3.11}$$

式中,$\langle f|$ 表示到达三个连续态 $\varepsilon\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}$,$\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{3/2}$ 或 $\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{5/2}$ 的通道;$j=1/2$ 或 $3/2$ 是中间态电子角动量. 对应于初态,中间态和末态的 5 个双光子跃迁矩列于表 4.3.1(图 4.2.2).

表 4.3.1 双光子跃迁五个径向矩阵元的激发通道

矩阵元	$\|g\rangle$	$\|n'\mathrm{p}^2\mathrm{P}_{j'}\rangle$	$\|f\rangle$
S_1	$\|5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rangle$	$\|n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_{1/2}\rangle$	$\|\varepsilon\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rangle$
S_2	$\|5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rangle$	$\|n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_{3/2}\rangle$	$\|\varepsilon\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rangle$
S_3	$\|5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rangle$	$\|n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_{1/2}\rangle$	$\|\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{3/2}\rangle$
S_4	$\|5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rangle$	$\|n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_{3/2}\rangle$	$\|\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{3/2}\rangle$
S_5	$\|5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rangle$	$\|n\mathrm{p}^2\mathrm{P}_{3/2}\rangle$	$\|\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{5/2}\rangle$

为了定义这几个电离通道总的电离截面,对方程(4.3.9)所有角度积分后得到

$$\begin{aligned}\sigma&=\int\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\Omega\\&=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{\hbar}\left\{\frac{1}{9}\left[S_s^2+\frac{8}{25}\left(\frac{5S_3+S_4}{6}\right)^2+\frac{12}{25}S_5^2\right]\right.\\&\quad\left.+\frac{1}{9}\left[S_s^2-\frac{4}{25}\left(\frac{5S_3+S_4}{6}^2\right)-\frac{6}{25}S_5^2\right](\varepsilon_1\varepsilon_3^*-\varepsilon_1^*\varepsilon_3)^2\right\}\end{aligned} \tag{4.3.12}$$

早有文献报道,线偏振光和圆偏振光的双光子电离截面是不相同的[5]. 方程(4.3.12)是对这一结果在任意偏振光一般情况下的推广. 对线偏振光,方程第二项为零,电离到 $\varepsilon\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}$、$\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{3/2}$ 和 $\varepsilon\mathrm{d}^2\mathrm{D}_{5/2}$ 的电离截面 σ_s、$\sigma_{3/2}$ 和 $\sigma_{5/2}$ 及 D 通道总的电离截面 $\sigma_d=\sigma_{3/2+}\sigma_{5/2}$ 可由径向矩阵元表示为

$$\begin{aligned}\sigma_s&=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{\hbar}\frac{1}{9}\left(\frac{S_1+2S_2}{3}\right)^2\\\sigma_{3/2}&=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{\hbar}\frac{8}{225}\left(\frac{5S_3+S_4}{6}\right)^2\\\sigma_{5/2}&=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{\hbar}\frac{12}{225}S_5^2\\\sigma_d&=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{\hbar}\frac{4}{45}\left(S_d^2+\frac{3}{2}S_{\Delta d}^2\right)\end{aligned} \tag{4.3.13}$$

由图 4.2.2 或表 4.3.1 可见,在中间态或连续态无自旋耦合的情况,$S_1=S_2$,$S_3=$

$S_4=S_5$. 对圆偏振光，$\pm i\varepsilon_1=\varepsilon_3=1/\sqrt{2}$，方程(4.3.12)中的偏振因子$(\varepsilon_1\varepsilon_3^*-\varepsilon_1^*\varepsilon_3)^2=-1$，这使得方程两项中激发 s 波的平均跃迁矩 S_s^2 相抵消，因此在圆偏振光激发的情况，不产生 s 波. 这在 4.2.2 节就已经提到过. 考察方程(4.3.12)我们还可看出，圆偏振光激发 d 波的总电离截面为线偏振光激发的 1.5 倍，而对任何其他偏振态，有效电离截面介于这两种极端情况之间.

由三个不同偏振态光场激发的双光子电离光电子角分布的三维图像如图 4.3.1所示. 三个角分布分别对应于线偏振光、右旋椭圆偏振光和圆偏振光. 由图可见，激光束接近垂直于纸面向内($+\hat{y}$ 方向)，线偏振光角分布是以激光偏振方向(z 轴)为对称轴对称分布的，而圆偏振光的角分布是以激光束方向(y 轴)为对称轴. 椭圆偏振光的角分布的对称程度减小了，但仍可看到对坐标原点的反对称性.

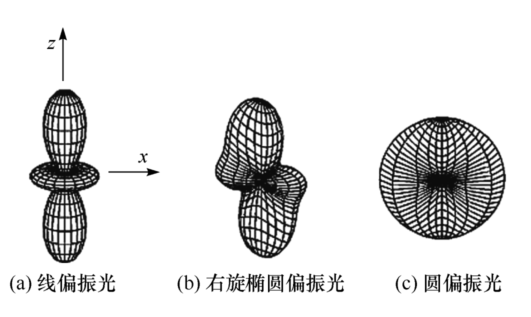


图 4.3.1　对应于三种不同偏振态激光激发的三个光电子角分布

4.3.2　椭圆偏振光激发的光电子角分布

为了说明使用椭圆偏振光激发的多光子电离角分布测量方法的优越性，需要对方程(4.2.9)和方程(4.2.10)作一些简化. 方程(4.2.9)适合于 Θ 和 Φ 的所有角度，为了简便，现在我们只考虑 $\Phi=0$ 或 π 的情况，也就是只考虑 x-z 平面内的光电子角分布，且光场偏振态考虑是 $\varepsilon_1=i\varepsilon_1''$ 和 $\varepsilon_3=\varepsilon_3'$，其中 ε_1'' 和 ε_3' 都是实数，包括正或负，这就可以由 $\varepsilon_1''\varepsilon_3'$ 的符号分辨光场的左右旋. 考虑到这些限制，角分布可以简化为以下形式：

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{4\pi\hbar}\Bigg\{&\Bigg|\frac{1}{3}(e^{i\xi_s}S_s-e^{i\xi_d}S_d(3\cos^2\Theta-1))\varepsilon_3'^2\\&-2ie^{i\xi_d}S_d\sin\Theta\cos\Theta\varepsilon_1''\varepsilon_3'\\&-\frac{1}{3}(e^{i\xi_s}S_s+e^{i\xi_d}S_d(3\cos^2\Theta-2))\varepsilon_1''^2\Bigg|^2\\&+|-\sin\Theta\cos\Theta(\varepsilon_3'^2+\varepsilon_1''^2)\\&+i(2\cos^2\Theta-1)\varepsilon_1''\varepsilon_3'|^2S_{\Delta d}^2\Bigg\}\end{aligned}\tag{4.3.14}$$

上式经整理后可写成谐和级数形式

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{m\alpha^2\omega^2|\boldsymbol{k}|}{4\pi\hbar}a_0(1+a_2\cos2\Theta+a_4\cos\Theta+b_2\sin2\Theta) \tag{4.3.15}$$

式中，各项系数的具体形式如下：

$$a_0=\frac{1}{9}\left(S_{\mathrm{s}}^2-S_{\mathrm{s}}S_{\mathrm{d}}\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})+\frac{1}{4}S_{\mathrm{d}}^2\right)(\varepsilon_3'^2-\varepsilon_1''^2)^2$$
$$+\frac{1}{8}(S_{\mathrm{d}}^2+S_{\Delta\mathrm{d}}^2)(\varepsilon_3'^4+6\varepsilon_1''^2\varepsilon_3'^2+\varepsilon_1''^4) \tag{4.3.16a}$$

$$a_2=\frac{1}{3a_0}[S_{\mathrm{d}}^2/2-S_{\mathrm{s}}S_{\mathrm{d}}\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})](\varepsilon_3'^4-\varepsilon_1''^4) \tag{4.3.16b}$$

$$a_4=\frac{1}{8a_0}(S_{\mathrm{d}}^2-S_{\Delta\mathrm{d}}^2)(\varepsilon_3'^2-\varepsilon_1''^2)^2 \tag{4.3.16c}$$

$$b_2=-\frac{2}{3a_0}S_{\mathrm{s}}S_{\mathrm{d}}\sin(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})\varepsilon_3'\varepsilon_1''(\varepsilon_3'^2-\varepsilon_1''^2) \tag{4.3.16d}$$

系数 a_0 只影响光电子流的总体强度，不影响角分布的形状. 将 a_0 代入系数 a_2、a_4、b_2 之后，这三个参数就由约化跃迁矩之比 $S_{\mathrm{s}}/S_{\mathrm{d}}$、$S_{\Delta\mathrm{d}}/S_{\mathrm{d}}$ 以及相位差 $\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}}$ 唯一确定. 在实验数据的拟合得到 a_2、a_4、b_2 的数值后，即可得到这三个参数，因此也就得到了三个原子参数 $\sigma_{\mathrm{s}}/\sigma_{\mathrm{d}}$、$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 及 $\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}}$，所包含的光场偏振参数是已知量，不同的偏振光将产生不同的角分布. 因此三个原子参数完全决定了在特定偏振态光场作用下的光电子角分布.

在竖直偏振的线偏振光的情况（相应于 $\varepsilon_1''=0$ 和 $\varepsilon_3'=1$），系数 $b_2=0$，式(4.3.15)就化为式(4.2.8b)的形式. 这是对 $\hat{z}$ 轴的对称分布，如前所述，这种情况下的角分布测量只可以确定其中两个参数. 还有，从式(4.3.16)可以看出，系数所包含的角度关系是 $\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})$，因此角分布测量不能直接得到相位差，在 $0\sim2\pi$ 区间内一个余弦值同时与两个角度相对应，因此在确定参数时又多了一个不确定因素. 这在 4.2.4 节已经讨论过，但是如果使用椭圆偏振光，这些问题就可以解决. 因为多了一个与实验数据的拟合系数 b_2，这样三个拟合系数就可以用来确定这三个原子参数了. 另外，因椭圆偏振光产生的光电子非对称的角分布与 $\sin(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})$值的正负有关. 一个确定的角分布就有一个确定的 $\sin(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})$值，根据 $\sin(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})$在 $0\sim2\pi$ 区间所得到的两个 $\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}}$ 值的正负，就可判定 $\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})$所对应的角度. 例如，我们将所得到的 $\cos(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})$值的两个角度分别定在 $0\sim+\pi$ 和 $0\sim-\pi$ 区间，如果所得到的 $\sin(\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}})$是正值，则 $\xi_{\mathrm{s}}-\xi_{\mathrm{d}}$ 应取正值，反之，取负值. 这样相位差就可以毫不含糊地确定了，其他两个原子参数也随之确定了. 但有一点需要说明的是，系数 a_2、a_4、b_2 中包含的 $S_{\Delta\mathrm{d}}/S_{\mathrm{d}}$ 项是$(S_{\Delta\mathrm{d}}/S_{\mathrm{d}})^2$，这可由方程(4.2.16)看出. 因此所得到的参数 $S_{\Delta\mathrm{d}}/S_{\mathrm{d}}$ 有正负两个值. 实验不能确定其正负号，由此所得到的 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$也就有两个值，所以在 4.5 节的参数表 4.5.2 中列出了该参数的两个值.

需要指出的是，这里只是从原理上分析由角分布获得原子参数的方法. 在实际操作时，我们是用全空间光电子角分布的数据拟合来完成的. 首先要通过实验获得光电子角分布影像，再根据实验参数获得计算的影像，然后调整三个原子参数使计算的影像与实验影像之间所有像素元强度均方偏差达到最小值，就得到了三个原子参数. 下面我们将要讨论使用椭圆偏振光激发的双光子电离，用一特制的光电子成像装置获得光电子角分布影像，并由此影像确定铷原子光电离参数的原理与实验方法.

4.4 全空间光电子角分布成像实验

前面我们讨论了在极坐标平面内测量线偏振光光电子角分布及确定原子参数的方法，并说明了其不足之处，讨论了使用椭圆偏振光的优越性. 本节我们将详细介绍获得全空间光电子角分布影像并由此影像确定原子参数所需要的全套实验装置，包括光学系统，真空系统，原子束的产生，地球磁场对光电子投射的影响与消除，以及光电子成像装置等. 使用该套实验设备可以收集光电离过程中向全空间（4π 立体角空间）发射的光电子，在微通道板（MCP）荧光屏上记录下光电子角分布平面影像. 该影像包含着角分布及原子跃迁的全部信息. 根据上面的讨论，我们可以从角分布影像中获得原子参数. 下面讨论光电子角分布成像系统，成像过程，以及影响角分布成像质量的一些问题.

4.4.1 光学系统

光学系统包括激光器和光束偏振态控制及调整系统. 实验所使用的激光光源为一台 Q 开关倍频 Nd：YAG 激光泵浦的染料激光器，包括一级振荡三级放大，均由 YAG 激光器的 532nm 倍频输出泵浦. 振荡级采用 Littman 型短腔、纵向泵浦设计，主要元件包括后腔反射镜、染料盒、衍射光栅（2400g/mm）和一块调谐镜片. 激光腔长很短，约 5cm. 532nm 泵浦光从主光束中分出约 3％的能量，保持在每个脉冲约 1mJ，以避免过高功率损坏染料盒并维持振荡级稳定的功率输出. 光束聚焦（焦点尺寸 0.2～0.3mm）在 2mm 光程的染料盒中心，输出模式接近最低价高斯横模，1～3 个纵模. 两个放大级采用纵向泵浦方式. 振荡级输出光束聚焦在直径 0.75in、厚 0.25in 的染料盒. 第一放大级的 532nm 泵浦脉冲与来自振荡级的染料光脉冲之间有一 4ns 的时间延迟，与放大级荧光峰值匹配，提高放大效率，两放大级之间的延迟为 2ns. 为了获得较宽的波长调谐范围，以满足实验所需波长在 540～590nm改变，整个实验使用三种染料的甲醇溶液，即荧光素 548（fluorescein 548）、罗丹明 590（rhodamine 590）和罗丹明 610（rhodamine 610）. 染料配制浓度以及产生激光输出的波长范围和峰值波长见表 4.4.1. 532nm 泵浦光束及染料激光

输出振荡级和放大级单脉冲能量列于表 4.4.2.

表 4.4.1　激光染料浓度、输出波长范围及峰值波长

激光染料浓度			
染料	振荡级	放大级	输出波长范围及峰值波长/nm
荧光素 548(fluorescein 548)	1.6×10^{-3}M(642mg/L)	8.7×10^{-4}M(349mg/L)	540～576/546
罗丹明 590(rhodamine 590)	1.4×10^{-4}M(76mg/L)	5.5×10^{-5}M(30mg/L)	552～580/560
罗丹明 610(rhodamine 610)	1.6×10^{-4}M(85mg/L)	7.9×10^{-5}M(43mg/L)	576～600/582

表 4.4.2　泵浦光束及染料激光输出单脉冲能量

染料激光级别	泵浦光能量	染料激光输出能量
振荡级	0.4～0.8mJ	30～100μJ
第一放大级	5～10mJ	0.5～1mJ
第二放大级	15～25mJ	2～5mJ

光学系统如图 4.4.1 所示，激光束首先通过一半波($\lambda/2$)菲涅耳棱镜，旋转线偏振光的偏振方向. 棱镜转过 θ 角，偏振方向旋转 2θ. 线偏振激光束再通过一格兰偏振棱镜进一步提高线偏振光的纯度，格兰棱镜的转角与线偏振光偏振方向一致，偏振度优于千分之一. $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜用来将线偏振光转变成椭圆偏振光，线偏振光的偏振方向与入射面的夹角决定椭圆的椭率. 当通过格兰偏振棱镜的线偏振光与竖直方向成 45°角时，则从 $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜的出射光为圆偏振. 第二个 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜用来旋转椭圆偏振光主轴. 关于操控光场偏振态的详细讨论，可参阅本书 8.4.3 节.

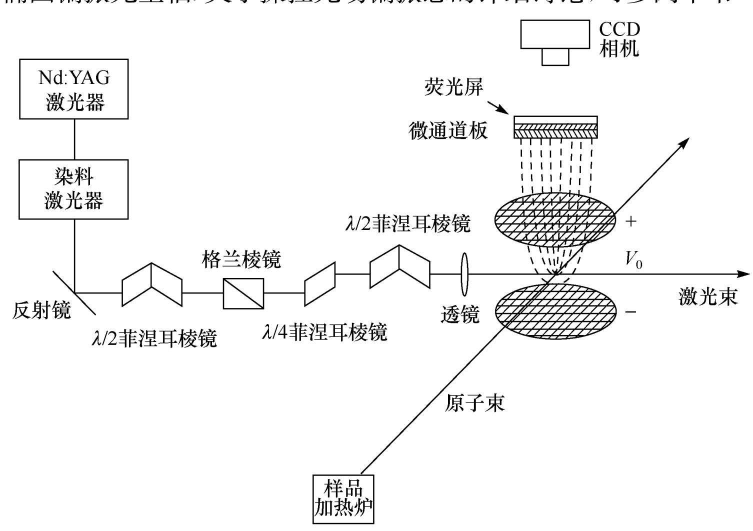


图 4.4.1　不同偏振态激光全空间光电子角分布测量系统示意图

4.4.2 真空系统及原子束的产生

激光与原子相互作用实验必须在高真空中进行.真空腔体由前后两个腔组成,金属铷样品加热炉和原子束喷嘴部件置于前腔,后腔包括原子束与激光束相互作用区和微通道板探测器组件,两个腔体都需要保持在高真空的环境.由机械泵预抽空到 $10^{-2}\sim10^{-3}$ Torr,前腔再由一扩散泵和 60L 的杜瓦罐液氮冷阱进一步抽空到 $\sim2\times10^{-8}$ Torr,后腔由一 6in 冷冻泵抽空到 $(2\sim3)\times10^{-8}$ Torr.前腔保持高真空是避免加热丝烧断及样品氧化,后腔保持高真空是防止因环境气体分子的碰撞改变光电子的飞行路径使角分布影像畸变,在紫外光实验中还会使环境气体分子电离,而且微通道板必须在高真空环境下运转,否则会影响其性能并缩短使用寿命.两个腔体由一中心带有一 4mm 直径小孔的不锈钢板分开,中心小孔作为原子束第一级准直孔,并限制大量原子进入后腔避免产生严重的背景噪声.通过中心孔的原子进入后腔穿过激光束后由一分子泵抽出,如无分子泵,部分原子会从腔体内壁反射回作用区,也会产生背景噪声.图 4.4.2 是真空系统及邻近实验设备实物照片.

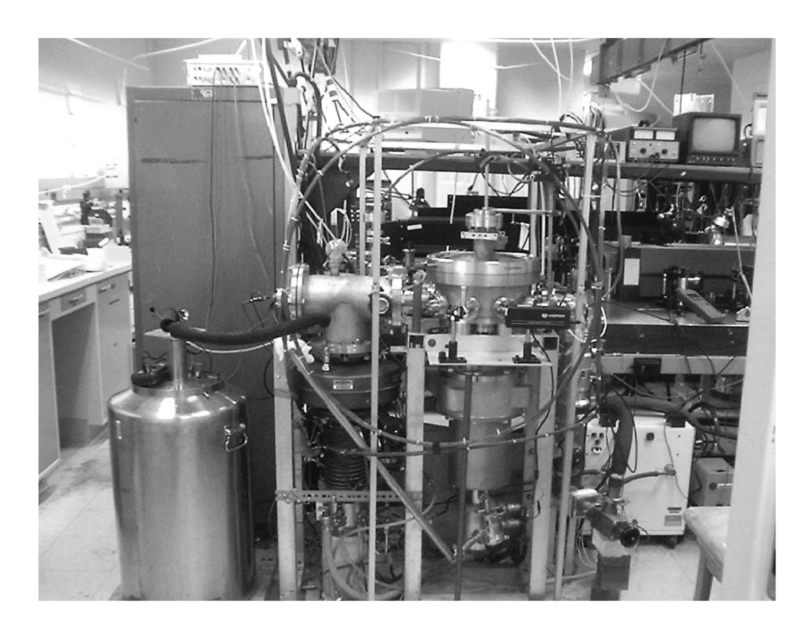


图 4.4.2 真空系统及邻近实验设备实物照片

样品在不锈钢制炉体中加热产生原子蒸气,经由喷嘴喷出形成原子束,如图 4.4.3所示,炉体呈圆柱形,分成两部分,左半部是放置样品的空腔,右半部在出口处有一喷嘴.两部分各有四个与轴线平行的圆柱孔,用于安放陶瓷管镍铬加热

丝. 两部分各自加热，由两个热电偶分别测量温度. 炉体内部保持 145℃，喷嘴部分保持稍高的温度以防止原子沉积. 喷嘴的直径为 0.9mm，离激光原子作用区 37cm. 原子喷出后进入后腔穿过两个带有小孔(孔径分别为 0.5mm 和 1mm)的金属挡板形成接近准直的原子束. 为了防止挡板间反射的原子进入激光-原子作用区而影响光电子影像的质量，在金属挡板外加了一个金属罩. 在后腔内的大量漫散射原子会在激光作用下激发出光电子产生严重的背景噪声，甚至掩盖正常的角分布影像. 通过上下移动激光束，观察微通道板荧光屏上的电子影像强度的变化测得原子束的有效直径为 0.66mm. 在激光-原子相互作用区内的原子密度约为$3\times10^{7}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

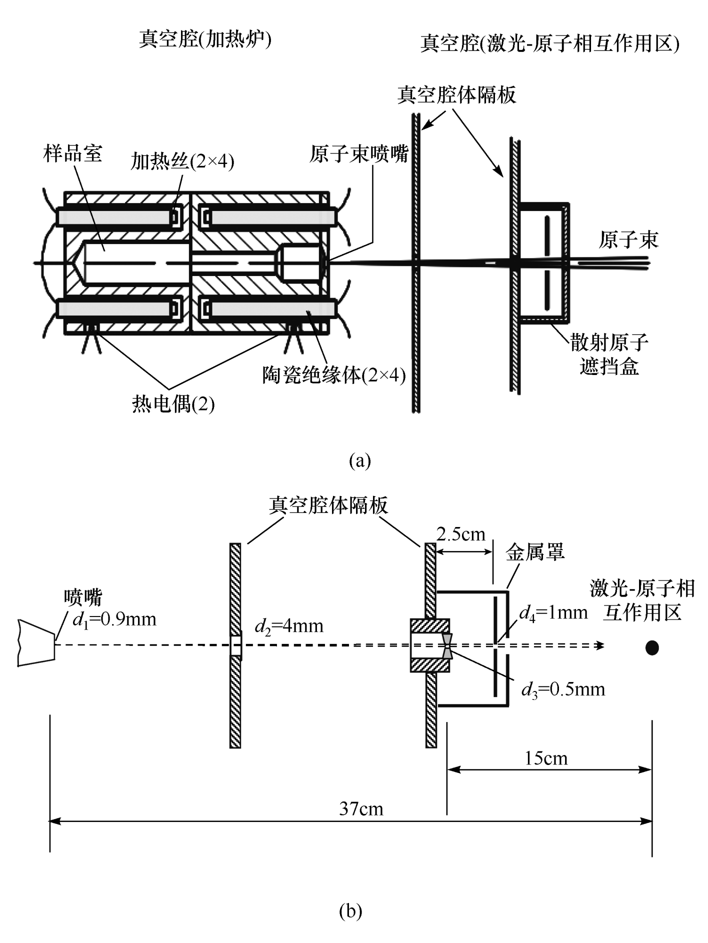


图 4.4.3　金属样品加热炉及原子束喷嘴断面图(a)
和喷嘴及原子束准直装置尺寸与相对位置图(b)

4.4.3 光电子角分布成像装置

光电子角分布成像装置主要包括一块双层微通道板、加有直流电压的一对平行金属栅网和一台 CCD(电荷耦合器件)相机. 微通道板和金属栅网安装在右侧真空腔内,CCD 相机固定在真空腔上方. 如图 4.4.4 所示,聚焦的激光与原子束相互作用区在两平行金属栅板之间,原子受激光激发而电离,出射的光电子在直流电场作用下通过栅网投射到双层微通道板,并在荧光屏上成像,由 CCD 相机通过密封的玻璃窗口摄取影像并存入计算机. 微通道板的作用是放大光电子信号,一个电子通过双层微通道板可以放大到包含 $10^6 \sim 10^7$ 个电子的电子束,在荧光屏上产生一个亮点. 大量电子的累积就形成了影像. 为了避免地球磁场(0.5G)对光电子运动的影响,在真空腔外安置了三对相互垂直的线圈,以其产生的磁场抵消地球磁场,4.4.4 节将要详细讨论.

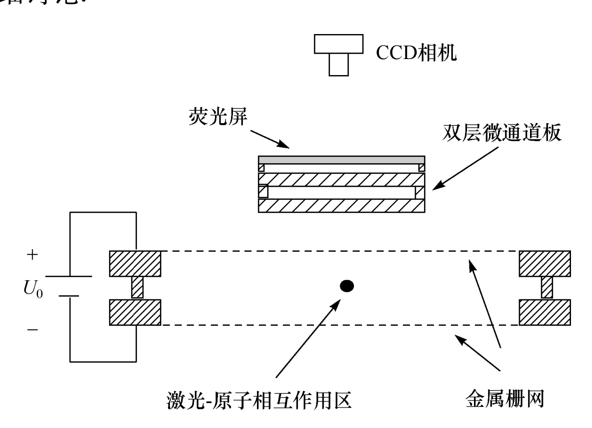


图 4.4.4 光电子成像装置示意图
从激光-原子相互作用区出射的光电子在直流电场作用下通过栅网投射到双层微通道板,
并在荧光屏上成像,由 CCD 相机摄取影像

对光电子角分布成像装置及成像过程的详细讨论参考 8.1 节,光电子角分布影像如图 4.5.5 所示.

4.4.4 地球磁场的影响及消除

地球磁场会影响光电子角分布的成像质量. 磁场的作用使光电子改变了向微通道板运动的飞行路径,产生影像的畸变,所以必须设法尽量减小这一影响. 我们可以作一定量的分析和估算来说明. 首先计算电子在地球磁场影响下在激光-原子相互作用区周围运动的曲率半径,比较这一半径与光电子在空间运动的限度,就可以看出地球磁场的影响是不能忽略的.

运动的电子在磁场 $\boldsymbol{B}$ 中所受到的作用力为

$$\boldsymbol{F}=e\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B} \tag{4.4.1}$$

以 R 为半径，做圆周运动的粒子所受到的向心力为

$$F=\frac{mv^2}{R} \tag{4.4.2}$$

上两式中，e 是电子电荷；$\boldsymbol{v}$ 是电子的线速度；m 是电子质量.

当电子的速度与磁场垂直时(即 $F=evB$)，做圆周运动的半径最小. 我们来考虑这种情况，$\boldsymbol{v}$ 是电子从激光原子作用区出射的初速度. 由式(4.4.1)和式(4.4.2)，有

$$\frac{mv^2}{R_{\min}}=evB$$

最小半径为

$$R_{\min}=\frac{mv}{eB} \tag{4.4.3}$$

将速度表示为电子动能 ε 的函数

$$v=\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \tag{4.4.4}$$

合并式(4.4.3)和式(4.4.4)，得到

$$R_{\min}=\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{eB} \tag{4.4.5}$$

下面就要讨论在通过光电子角分布影像确定原子参数的实验中，所使用的最大激光波长是 590nm，双光子电离铷原子产生的相应电子初动能是 25.70meV 或 0.041×10^{-19} J，而地球表面的磁场是～0.5G. 按照式(4.4.5)，最小曲率半径为～1cm，这一半径与激光-原子相互作用区到探测器上栅板的距离 0.55cm 相当，地球磁场会明显改变电子在两栅网间的运动路径，所以其影响是不能忽略的.

为了消除地球磁场对光电子运动的影响，我们在真空系统外围安装了相互垂直的三对直径 90cm 的线圈(图 4.4.2)，以其产生的磁场抵消地球磁场. 分别调整三对线圈的电流使激光-原子相互作用区附近区域的磁场在三个方向(垂直及两个水平方向)都降低到 10mG 以下. 由式(4.4.5)可知，在这一强度水平的磁场下，同样条件下的光电子运动的最小曲率半径增大到 54cm. 远大于光电子在激光原子作用区和栅网之间的距离，因此降到这一水平的磁场对光电子运动的影响完全可以忽略不计了. 实验证明的确如此. 在切断线圈电流以后观察到光电子影像出现畸变和漂移，线圈通电以后影像恢复正常.

4.5 由光电子角分布影像确定原子微观参数

在 4.3.2 节，我们从原理上分析了由椭圆偏振光双光子电离光电子角分布获

得原子参数的方法.在实际操作时,是用全空间光电子角分布的数据拟合来完成的.首先要通过实验获得光电子角分布影像,并由角分布公式和实验参数获得计算的影像,然后通过光电子角分布影像的数据拟合获得原子参数.具体来说,就是调整三个原子参数使计算的影像与实验影像之间所有像素元强度均方偏差达到最小值,就得到了我们所需要的结果.要获得可用于数据处理的实验影像和计算影像还必须考虑其他一些影响光电子角分布的因素,例如,光场偏振态及偏振参数,光电子投射轨道及其在微通道板荧光屏上落点位置的定量关系,影像数据的采集方式等.采用椭圆偏振光双光子电离光电子角分布获得原子参数的方法最早发表在文献[12].下面我们详细讨论实验程序,影像数据的采集及处理方法,最后讨论实验结果.

4.5.1　光场偏振态的调整与检测

光场的偏振态对光电子角分布测量十分重要.不同的偏振态,包括偏振参数,如线偏振光的偏振方向、椭圆偏振光的长短轴方位及椭率等,都会产生不同的角分布,必须根据实验上的需要通过光学元件的组合来得到,如图 4.4.1 所示的光学系统.实验上使用了几种不同偏振态的激光获得了不同的光电子影像,但主要只选取了两种偏振态激光产生的角分布影像用于数据分析:一种是线偏振光,其偏振方向与竖直方向成 45°角;另一种是主轴在水平方向的左旋或右旋椭圆偏振光(如 4.3.1 节已说明,面对光源,光矢量作顺时针旋转,定义为右旋偏振光,反之为左旋偏振光).现对两种椭圆偏振光的产生作一说明.先将第一个 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜顺时针旋转 11.25°,线偏振光就向同方向旋转到 22.5°(图 4.5.1(a)),格兰偏振棱镜也随着旋转 22.5°.处于竖直方向的 $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜将此线偏振光转换成主轴在竖直方向的右旋偏振光,如图 4.5.1(b)所示.如将第二个 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜顺时针旋转 45°,则右旋偏振光就转换成了左旋偏振光且主轴转到了水平方向,如图 4.5.1(c)所示.

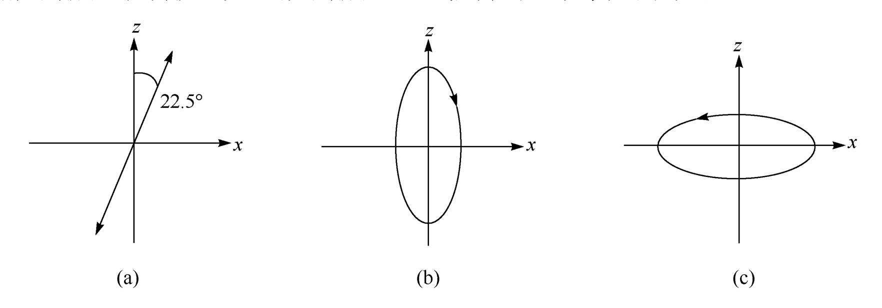


图 4.5.1　椭圆偏振光的产生(观察者面向激光束)

参考图 4.4.1.(a) z 方向偏振的线偏振光通过与 z 方向成 11.25°的 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜后偏振面旋转了 22.5°;(b) 线偏振光继续通过 $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜后出射波为主轴在竖直方向的右旋椭圆偏振光;(c) 右旋椭圆偏振光通过与 z 方向成 45°的第二个 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜后转换成左旋椭圆偏振光,且主轴旋转了 90°

通过 λ/2 菲涅耳棱镜的椭圆偏振方向可由两个全内反射波的 s 分量和 p 分量的相位差确定. 玻恩和沃尔夫[13]证明了 p 偏振(竖直方向)分量的相位超前 s 分量(水平方向). 由此可知,进入 λ/2 菲涅耳棱镜的偏振态为 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\sin 22.5°\hat{\boldsymbol{x}}+\cos 22.5°\hat{\boldsymbol{z}}$ 的线偏振光在出射时变成了偏振态为 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=-\mathrm{i}\sin 22.5°\hat{\boldsymbol{x}}+\cos 22.5°\hat{\boldsymbol{z}}$、主轴在竖直方向的右旋偏振光,这就是在 4.3.1 节提到的偏振矢量 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=-\mathrm{i}\varepsilon_1''\hat{\boldsymbol{x}}+\varepsilon_3'\hat{\boldsymbol{z}}$. 参考光场方程(4.3.1),可以写出对应于该偏振矢量的光场复振幅的两个分量

$$\widetilde{E}_x=\varepsilon_1''\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(\omega-\frac{\pi}{2}\right)}$$

$$\widetilde{E}_z=\varepsilon_3'\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$

取实部

$$E_x=\varepsilon_1''\cos\left(\omega t-\frac{\pi}{2}\right)$$

$$E_z=\varepsilon_3'\cos\omega t$$

由此式立刻看出,方程描述的是右旋偏振场.

图 4.4.1 中与竖直方向成 45°的第二个 λ/2 菲涅耳棱镜将进入棱镜的右旋椭圆偏振光转换成左旋椭圆偏振光,并将主轴旋转了 90°,如图 4.5.1(c)所示. 其偏振态表示为

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\mathrm{i}\cos 22.5°\hat{\boldsymbol{x}}+\sin 22.5°\hat{\boldsymbol{z}}=\mathrm{i}|\varepsilon_1|\hat{\boldsymbol{x}}+|\varepsilon_3|\hat{\boldsymbol{z}} \tag{4.5.1}$$

式中,$\dfrac{|\varepsilon_3|}{|\varepsilon_1|}=\dfrac{\sin 22.5°}{\cos 22.5°}=0.414$ 为该椭圆长短轴之比,即椭圆的椭率. 椭圆长轴在水平方向.

大部分光电子影像数据由不同波长的左旋椭圆偏振光的实验获得,为了实验数据的比较,有两个波长使用了右旋椭圆偏振光,是把第一个 λ/2 菲涅耳棱镜向相反方向(反时针方向)旋转相同角度得到的.

我们还使用了不同波长的线偏振光完成了光电子角分布测量. 为了实验上的方便,没有将 λ/4 菲涅耳棱镜从光路中移出,而是将其与第一个 λ/2 菲涅耳棱镜都调整到竖直方向,将第二个 λ/2 菲涅耳棱镜由竖直方向反时针转动 22.5°得到倾斜 45°的线偏振光. 最后还加了一个格兰偏振棱镜提高偏振纯度.

虽然通过光学元件的调整获得了一定椭率的椭圆偏振光,但还需要检验其偏振态的精确程度,即椭率和长短轴的方位,因为在构建计算影像时需要用到这些参数. 为此,在激光通过第二个 λ/2 菲涅耳棱镜之后放置一格兰偏振棱镜(此时即为检偏器),测量其通光方向在不同角度时的透射光功率即可测得椭圆偏振光的椭率. 透过检偏器的光强由下式表示(参见附录 A):

$$P_{\mathrm{t}}=P_0(|\varepsilon_1|^2\sin^2\vartheta'+|\varepsilon_3|^2\cos^2\vartheta') \tag{4.5.2}$$

式中，P_0 是入射光功率；ϑ' 是偏振器通光方向与 $\hat{z}$ 方向夹角；ε_1 和 ε_3 分别是椭圆偏振光单位偏振矢量 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\mathrm{i}\varepsilon_1\hat{\boldsymbol{x}}+\varepsilon_3\hat{\boldsymbol{z}}$ 在 $\hat{\boldsymbol{x}}$ 方向和 $\hat{\boldsymbol{z}}$ 方向的分量. 将格兰棱镜从 $\vartheta'=0°$开始每转动 11.25°测量一次透射光功率，直到旋转一周. 将所得到的各数据作为矢径的长度和相应的角度在极坐标平面作出数据点. 由方程(4.5.2)对全部数据点的最佳拟合，即可获得$|\varepsilon_3|/|\varepsilon_1|$的值. 方程(4.5.2)对数据点的最佳拟合参数$|\varepsilon_1|$和$|\varepsilon_3|$的公式推导参见附录 B. 图 4.5.2 是波长 $\lambda=560\mathrm{nm}$ 的椭圆偏振光的数据点、最佳拟合曲线和对应的椭圆. 可以看出这是主轴为水平方向的椭圆偏振光. 实验数据不能确定光矢量的旋转方向. 但如上所述，根据产生椭圆偏振光的几个光学元件的相对方位完全可以从原理上确定其左右旋偏振特性.

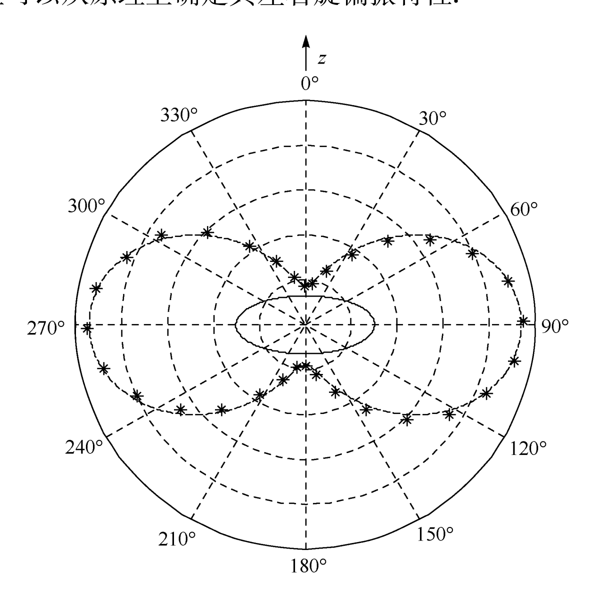


图 4.5.2　椭圆偏振光椭率的确定

数据点代表检偏器在不同角度时透过第二个 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜后测得的光功率. 虚线是方程(4.5.2)对数据点的最佳拟合曲线，实线表示相应的椭圆

测量所得到的结果精度相当高，所测透射光功率和方程(4.5.2)的最佳拟合数据间的最小均方差只有～1%，但在确定$|\varepsilon_3|/|\varepsilon_1|$值时比较复杂. 由于光学元件的质量与调整精度不可能做到十分完美，而且菲涅耳棱镜内的全反射相移使得$|\varepsilon_3|/|\varepsilon_1|$值随光波长而有稍许改变，为了减少误差，我们测量了五个不同波长的$|\varepsilon_3|/|\varepsilon_1|$值，作出最佳直线拟合，并跟据拟合直线算出九个波长的$|\varepsilon_3|/|\varepsilon_1|$内插值，如图 4.5.3 所示. 在 4.5.5 节的表 4.5.1 中列出了这些波长的$|\varepsilon_3|/|\varepsilon_1|$值，在用实验和计算影像的拟合确定原子参数时需要用到这一参数值.

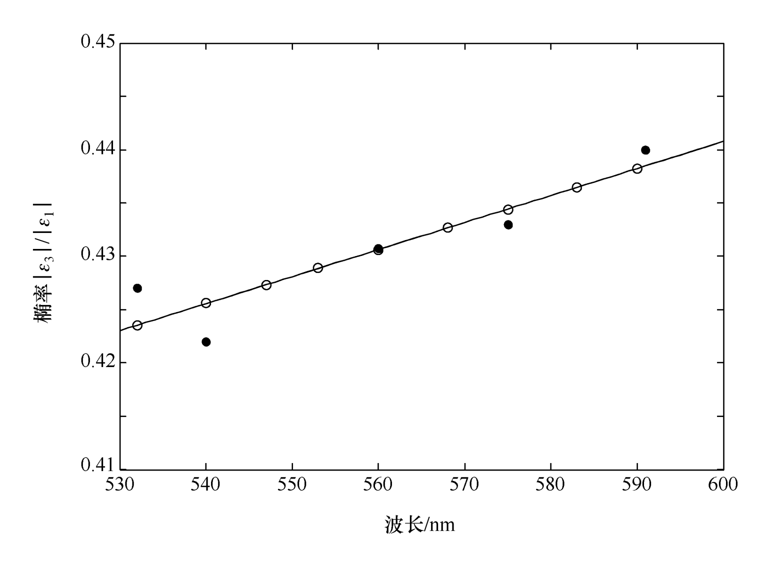


图 4.5.3　椭圆偏振光的椭率与光波长的关系
黑点是相应的 5 个波长所测的椭率，实线为 5 个数据点的最佳直线拟合，
空心圆点是由拟合直线得到的 9 个内插数据

4.5.2　光电子角分布影像的形成

1. 实验条件

在实验所需要的激光偏振态调整好以后，激光束由一 50cm 焦距透镜聚焦进入真空腔，用一直径 0.254mm 的小孔光阑获得高斯型横模，到达激光-原子相互作用区的光斑半径为～0.3mm(强度降到峰值的 e^{-2} 处的半径). 单个激光脉冲能量为 2.5mJ，其峰值功率约为 0.2GW/cm^2. 作用区的体积估算为～10^{-4} cm^3，包含大约 3×10^3 个原子.

如前所述，激光束与铷原子相互作用驱动双光子电离过程，将铷原子从基态 $5^2S_{1/2}$通过中间态 nP 激发到连续 S 态和 D 态(图 4.2.1). 在激光-原子相互作用区出射的光电子在成像系统两栅网间直流电场作用下通过上栅网投射到双层微通道板，并在荧光屏上成像(图 4.4.4)，由固定在真空腔上方的 CCD 相机通过密封的玻璃窗口摄取影像并存入计算机. 影像尺寸随激光波长的增加而减小，这是因为光波长增加，光子能量减小，致使光电子初动能减小，在直流电场作用下抛射距离减小. 在实验中通过调节两栅板间的电压可使不同波长激光产生的影像控制在接近相同的直径，约 1.5cm，以利于通过影像获得原子参数的数据处理. 对于不同光波长，通过发射 8000～25000 个激光脉冲累积记录形成一个影像. 调整激光功率使每一个光脉冲产生 10～20 个光电子(可实时监视荧光屏上单次激光脉冲产生的亮

点)，以避免空间电荷效应和光电子落点位置重叠使影像畸变. 每一个影像包含大约 10^5 量级的电子.

2. 影像数据的采集

实验使用两种数据采集方式获得光电子影像数据. 一种称为**线性采集方式**，就是将每一个激光脉冲所产生的光电子在微通道板荧光屏上的影像数据累加起来并减去背景噪声，存入计算机后即构成一个完整的影像数据，实际上就是每个光脉冲产生的光电子影像的线性叠加. 图 4.5.4(a)就是一幅单次激光脉冲产生的光电子影像，两个水平轴上的数字表示 CCD 像素元列阵，纵坐标是减去背景噪声(遮挡住激光束摄取的影像)后的光电子影像信号强度，最大值为 255，这是因为视频的模拟信号转换成数字信号时被分成 256 个电平值 0～255. 由图可见，每一个峰表示一个光电子产生的信号，在 CCD 上包含 6～12 个像素元，这与光电子的动能有关. 如上所述，光电子动能取决于两栅板间的电压和光波长.

第二种采集方式是累积在微通道板荧光屏上产生的所有亮点信号. 一个亮点就是一个光电子在荧光屏上形成的影像，这种采集方式不考虑亮点信号的强度(峰的高度)，也不考虑所包含的像素元的数目(亮点的面积)，只要视频信号输入大于模数转换器中设定的门限电平阈值，计算机的运算程序就将每一个亮点的强度都转换成数字“1”，并将“1”置于亮点中心(或接近中心)的像素元，而低于门限电平阈值的信号则为“0”. 因此合适的选择门限电平可以过滤掉噪声信号，又不影响光电子信号. 图 4.5.4(b)就是以这种方式产生的单次激光脉冲光电子影像. 大量的光脉冲产生的信号数据的累积就形成一幅光电子角分布影像，每一像素元处的纵轴高度实际上就是所累积的光电子数. 我们将这种数据采集方式称为**阈值采集方式**. 计算机累积一个光脉冲信号的时间小于 0.1s，激光脉冲重复频率为 10Hz，因此系统可以与光脉冲同步以 10 次/s 的重复率采集光电子信号. 很明显，这种探测方式所构成的影像在微通道板荧光屏上的强度分布反映了光电子在荧光屏上的密度分布，真实地记录了光电子的空间角分布在成像平面上的投影. 用这种数据采集方式所得到的影像与计算影像的数据拟合得很好，而对于线性探测方式，由实验得到的影像无论如何调整参数都无法与计算影像拟合. 这是因为，在累积数千次激光脉冲产生的影像中，因一个光脉冲所产生的多个光电子影像亮度并不相同，而一个亮点代表一个电子，像素元的值又没有被归一化，所以某个特定区域的亮度值不能反映该区域的电子数，其亮度分布不能代表光电子的密度分布，实验得到的影像与光电子角分布偏差较大. 因此我们都用阈值探测方式所得到的影像进行数据拟合处理来获得原子参数.

有关信号模数转换及光电子影像形成的详细讨论参见 8.1 节光电子成像实验技术.

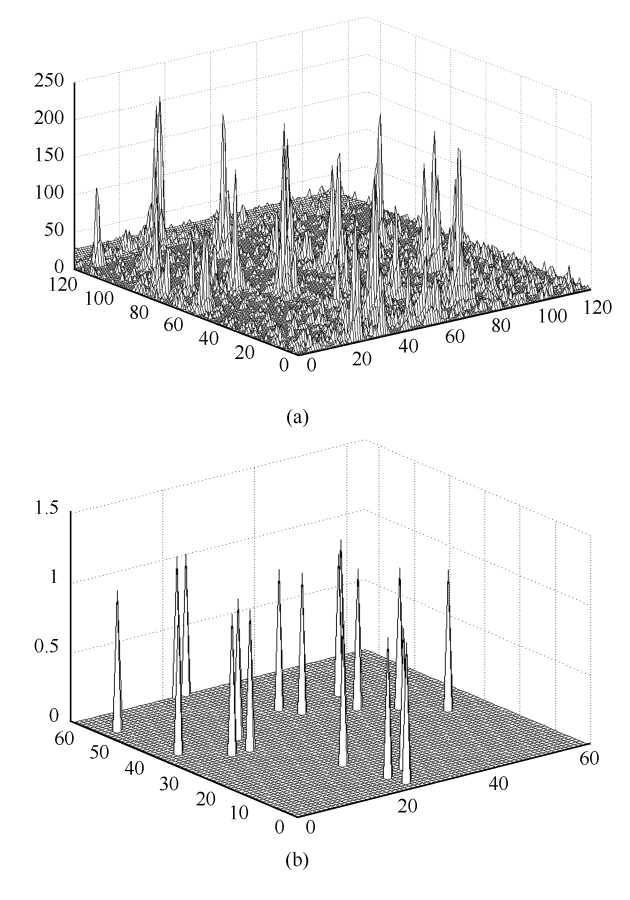


图 4.5.4　单次激光脉冲在微通道板荧光屏上形成的影像

水平轴上的数字表示 CCD 像素元列阵.(a) 纵坐标是光电子影像信号强度,视频模拟信号转换成数字信号时的最大电平值为 255. 线性采集方式得到的大量光脉冲累积形成的影像就是基于这种单脉冲影像的线性叠加.(b) 像素元的信号强度归一化了的单次激光脉冲光电子影像. 计算机的运算程序将每一个亮点强度值都转换成数字"1",并将"1"置于亮点中心的像素元. 大量的光脉冲产生的信号数据的累积就形成一幅光电子角分布影像,每一像素元处的纵轴高度实际上就是所累积的光电子数. 这种数据采集方式称为阈值采集方式,用于数据拟合处理来获得原子参数的光电子角分布影像就是以这种采集方式得到的

4.5.3　不同偏振态激光产生的光电子影像

现在来看几种不同偏振态激光双光子激发铷原子产生的光电子角分布影像. 在图 4.5.5 中,6 个影像都是俯视图(z 轴指向观察者),即面对微通道板荧光屏拍摄的(图 4.4.4),激光束沿水平方向在两金属栅网之间通过. 在图 4.5.5 中光束沿 y 方向传播,想像为在影像下方平行于纸面通过. 影像图下方是对应的光电子角分布(绘制的图),y 轴接近垂直于纸面向内,图中未标出,应理解为光电子按这样的

角分布从激光-原子相互作用区向上投射到微通道板荧光屏形成影像.

图 4.5.5(a)～(c)为线偏振光产生的影像. 偏振方向为:(a)竖直(z 方向)偏振;(b)与 z 方向成一45°;(c) 水平方向. 在这三个影像中,标有 U 和 L 的两个亮区对应于角分布沿激光偏振方向的两端的“纺锤”区域. 圆环对应于腰环,图中清晰可见. 对图 4.5.5(a)所示的竖直偏振光情形,角分布的两个“纺锤”区域的光电子从原子激光作用区直接向上投射到荧光屏形成一个重叠的圆形亮区,从腰环区域出射的电子与水平面(x-y 平面)夹角很小,在竖直方向的均匀直流电场作用下以抛物线投射到成像平面形成一个圆环;对偏振方向倾斜 45°的线偏振光,即图 4.5.5(b)的情况,从角分布上下两个“纺锤”区域 U 和 L 出射的光电子形成的亮区分开了,上“纺锤”区域 U 仍然形成对应的圆形亮区 U,而下“纺锤”区域 L 的电子因初始速度指向右下方,以较长的时间运动到成像平面,在右方形成弥散开的月牙形亮区,而腰环部分的电子则形成一个椭圆形亮环;在水平偏振光的情形,图 4.5.5(c)中的左右两个亮区对应于角分布的左右两个“纺锤”形区域,腰环部分出射的光电子侧形成一带状亮区,从图可直观看出. 由角分布图可以看出,线偏振光激发的电离光电子出射几率在激光的偏振方向最大.

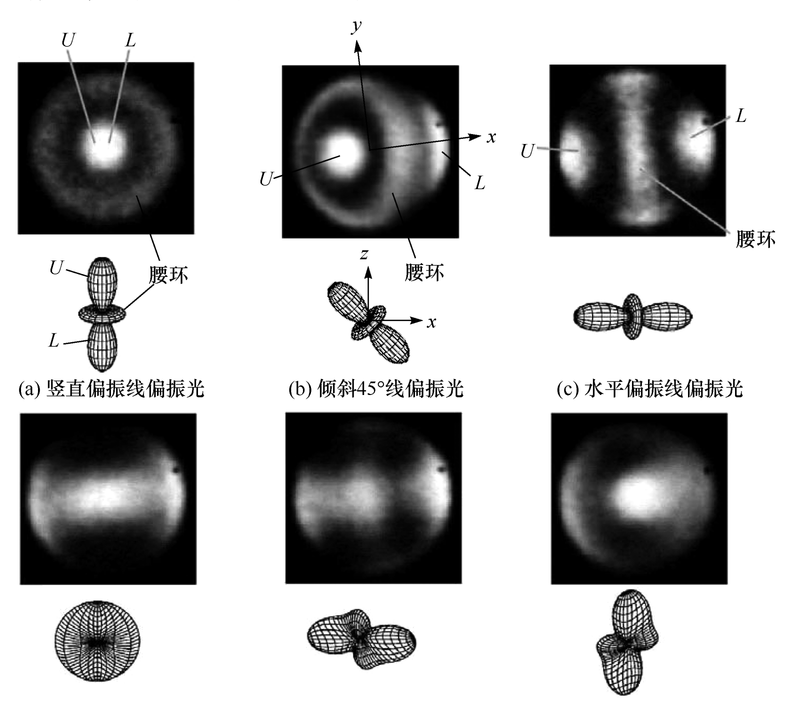


图 4.5.5　不同偏振态激光双光子电离铷原子产生的光电子角分布影像

平面影像是在光电子探测器荧光屏上的成像(即电子云影像),各影像下方是对应的角分布,并附有产生对应影像的激光偏振态说明. 各影像图右上方亮区边缘的黑点是荧光屏上的损坏点

图 4.5.5(d)是圆偏振光产生的影像，只有一个带状亮区，两边各有一黑色区域并对称于中心亮带，这表示圆偏振光场中电离的光电子角分布是在极化平面内对称分布的. 角分布图 4.5.5(e)和(f)为椭圆偏振光产生的影像：(e)椭圆主轴垂直于纸面；(f)椭圆主轴平行于纸面(x-y 平面内). 产生这些平面影像的三维角分布分别绘在各影像图下方，其角分布是非对称的，影像的形成比较复杂，从直观上难以看出. 我们正是利用椭圆偏振光产生的影像的非对称性才可完整地获得原子微观参数.

各影像图右上方亮区边缘的黑点是探测器荧光屏上的损坏点.

顺便说明，这些影像就是连续态电子云的投影. 原子被激发到电离态(即连续态)，向周围空间发射光电子. 光电子的波函数是各分波波函数的相干叠加，而波函数模的平方表示电子在空间各点出现的几率密度分布. “电子云”是电子在原子核周围空间各点出现的几率分布的形象表示. 在某一瞬时，某一个光电子刚刚脱离原子时，其出射方向是不可预测的，想用“瞬时拍照”的方法拍摄电子云的影像是无稽之谈，但如考虑同一条件下出射的大量光电子，就有一个确定的角分布，这个角分布就是连续态电子云. 这里所显示的每一个影像都是通过发射上万次激光收集到几十万个光电子形成的，因此，在微通道板荧光屏上形成的影像是连续态电子云的投影，有的文献称为电子云.

这里我们展示了几个不同偏振态激光电离光电子的角分布. 要从实验影像中获得原子参数需要定量分析影像的形成过程. 除了要考虑光场的偏振态和波长，还要考虑光电子成像系统的几何参数，如激光-原子相互作用区到荧光屏的距离、两栅板间距、电压值等，来分析光电子从各个方向出射的投射轨道，找到构建计算影像的公式. 4.5.4 节就要讨论这个问题.

4.5.4　光电子投射轨道分析

现在我们分析光电子从激光-原子相互作用区以初始角度(θ,ϕ)出射到达荧光屏的投射轨道. 光电子初始速度为 $v=\sqrt{2\varepsilon/m}$，m、ε 分别为电子的质量和初动能. 成像装置中的直流电场是与 z 轴反平行的(图 4.5.6)，因此电子在 z 方向加速，加速度的大小为 $a=\dfrac{eU}{mD}$，其中 $D=1.35\text{cm}$，是两栅板间距. 电子的初始速度与均匀电场方向的夹角等于极角 θ. 电子的运动方程为

$$
\begin{aligned}
d &= v_z t+\frac{1}{2}at^2 \\
&= \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\cos\theta t+\frac{eU}{2mD}t^2
\end{aligned}
\tag{4.5.3}
$$

$$r = \upsilon_r t = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sin\theta t \tag{4.5.4}$$

式(4.5.3)和式(4.5.4)中,$d=0.55\mathrm{cm}$,是激光-原子相互作用区到上栅板的距离;υ_z 和 υ_r 分别是速度的 z 分量和径向分量;r 是电子激光-原子相互作用区到上栅板落点的横向距离;U 是两栅板间的电势差;e 是电子电荷;t 是电子从激光-原子相互作用区运动到上栅板所需时间.

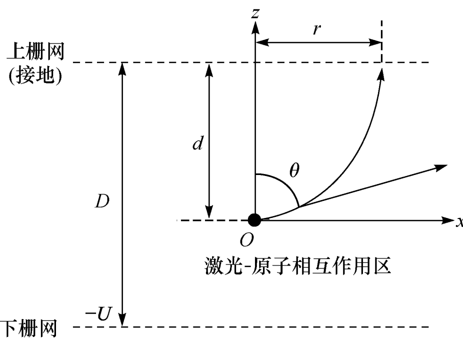


图 4.5.6 光电子在两栅网间的投射轨道

将式(4.5.4)写成下面两式:

$$\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} t = \frac{r}{\sin\theta}, \quad t = \frac{r}{\sin\theta}\sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} \tag{4.5.5}$$

代入式(4.5.3)后得到

$$\frac{eU}{4\varepsilon D} r^2 + r\sin\theta\cos\theta - d\sin^2\theta = 0 \tag{4.5.6}$$

由式(4.5.6)可解出横向距离 r 作为实验参数和 θ 的函数

$$r = \frac{2\varepsilon D}{eU} \sin\theta \left(\sqrt{\cos^2\theta + \frac{eUd}{\varepsilon D}} - \cos\theta \right) \tag{4.5.7}$$

或者由式(4.5.7)可以将 θ 写成 r 的函数

$$\theta = \frac{1}{2}\left[\arccos\left(\frac{1}{\sqrt{1+(r/d)^2}} \right) \pm \arccos\left(\frac{1 - \frac{eUd}{2\varepsilon D}(r/d)^2}{\sqrt{1+(r/d)}} \right) \right] \tag{4.5.8}$$

由此可见,两个 θ 角对应于一个 r 值,这正是抛射体轨道所预计的结果. 根据式(4.5.7),以 θ 和 $\pi-\theta$ 两个角度出射的光电子落点距离 r 是不同的,但如果$\dfrac{eUd}{\varepsilon D} \gg 1$,对应于这两个角度的 r 值接近相等,两个电子落点会重叠或很靠近,则影像会畸变. 在设计该系统时我们考虑了这一问题,使得$\dfrac{eUd}{\varepsilon D} \sim 2$,两个 r 的差值相应增大,

得到了没有失真的影像. 关于这一点在 8.1.3 节有详细讨论. 电子通过上栅板后在 95V 的电势差作用下加速到微通道板，这使得电子不至于产生进一步的横向运动. 因此可以认为 r 就是在荧光屏上影像中心到落点的距离. 在实验上获得正确反映角分布的影像对通过影像拟合获取原子参数是至关重要的.

参考图 4.5.7，可将一个 CCD 像素元所探测到的光电子信号的微分相对强度写成如下表达式：

$$\mathrm{d}I_{i,j}=\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\left|\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}A}\right|\Delta AF^2(\boldsymbol{r},t)\rho_{\mathrm{at}}\mathrm{d}V\mathrm{d}t \tag{4.5.9}$$

式中，$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ 是投射到编号 i,j 的像素元方向上的光电子角分布的量值（双光子微分电离截面，量纲 $\mathrm{cm}^4\cdot\mathrm{s}$）；$|\mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}A|\Delta A$ 是对应于像素元面积 ΔA 的立体角；$F(\boldsymbol{r},t)$ 是激光-原子相互作用区的光子流密度（即单位时间通过单位面积的光子数，$\mathrm{cm}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$）；$\rho_{\mathrm{at}}$ 是激光原子相互作用区中的原子密度.

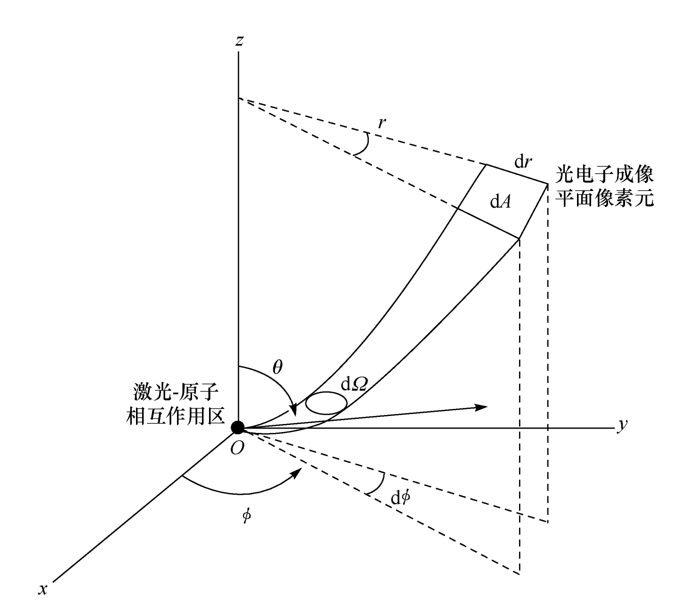


图 4.5.7　光电子投射轨道与成像平面像素元

对式(4.5.9)积分可得到每一个像素元所探测到的平均信号的相对强度

$$I_{i,j}=\int_V\int_t\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\left|\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}A}\right|\Delta AF^2(r,t)\rho_{\mathrm{at}}\mathrm{d}V\mathrm{d}t \tag{4.5.10}$$

积分体积是整个激光-原子相互作用区，时间区间是激光脉冲的持续时间.

因为与探测器的尺寸相比，作用区的体积很小，$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ 和 $|\mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}A|\Delta A$ 可以提到积分号外，将式(4.5.10)近似写成

$$I_{i,j} \approx \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\left|\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}A}\right| \Delta A \int_V \mathrm{d}V \int_t F^2(r,t) \rho_{\mathrm{at}} \mathrm{d}t \tag{4.5.11}$$

因子$\int_V \mathrm{d}V \int_t F^2(r,t)\rho_{\mathrm{at}}\mathrm{d}t$很难精确地积分，但在激光强度稳定的情况下可以考虑作为常数，该因子只影响信号的总强度，故式(4.5.11)可简化为

$$I_{i,j} \approx \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\left|\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}A}\right| \Delta A \tag{4.5.12}$$

由式(4.5.12)可以计算影像中每一个像素元的 $I_{i,j}$ 相对值，也就计算了整个影像各点的相对强度分布. 在影像平面上的像素元面积 ΔA 取决于影像大小和 CCD 列阵的像素面积 $\Delta A_{\mathrm{CCD}} = 8.4\mu\mathrm{m} \times 9.8\mu\mathrm{m}$. 因为我们只需要像素的相对强度值，$\Delta A$ 在确定的几何与实验参数下是一个常数，所以不需要知道每一个影像中每一个像素的面积. 式(4.5.12)中的 $\mathrm{d}\Omega/\Delta A$ 为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}A} = \frac{\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\Phi}{r\mathrm{d}r\mathrm{d}\Phi} = \frac{\sin\theta \mathrm{d}\theta}{r\mathrm{d}r} \tag{4.5.13}$$

式中，$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r}$可通过对式(4.5.7)积分得到

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r} = \frac{eU}{2\varepsilon D}\left(\sqrt{\cos^2\theta + \frac{eUd}{\varepsilon D}} - \cos\phi\right)^{-1} \times \left(\frac{\sin^2\theta}{\sqrt{\cos^2\theta + \frac{eUd}{\varepsilon D}}} + \cos\theta\right)^{-1} \tag{4.5.14}$$

式(4.5.13)最后写成

$$\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}A} = \frac{\sin\theta}{r}\frac{eU}{2\varepsilon D}\left(\sqrt{\cos^2\theta + \frac{eUd}{\varepsilon D}} - \cos\theta\right)^{-1} \times \left(\frac{\sin^2\theta}{\sqrt{\cos^2\theta + \frac{eUd}{\varepsilon D}}} + \cos\theta\right)^{-1} \tag{4.5.15}$$

由式(4.3.9)、式(4.5.11)、式(4.5.12)以及式(4.5.15)，加上实验得到的径向矩阵元和连续波相位差，就可以计算出任意偏振光作用下产生的电离光电子在探测器荧光屏上的影像.

另外，由式(4.5.7)可以得到荧光屏上影像的半径. 两边对 r 微分后，令$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\theta} = 0$，得到

$$r_{\max} = \frac{2\varepsilon D}{eU}\sqrt{1 + \frac{eUd}{\varepsilon D}} \tag{4.5.16}$$

4.5.5　实验影像与理论计算影像的拟合

本节首先展示一个由阈值探测方式得到的光电子影像. 如 4.5.2 节所说明的, 这种采集数据的方式就是将每一个电子在荧光屏上的亮点强度都转换成数字“1”, 并将“1”置于亮点中心的像素元, 而低于门限电平阈值的信号则为“0”. 探测器荧光屏上的强度分布实际上反映了光电子在荧光屏上的密度分布. 所以我们都是用这种方式采集的影像来进行与计算影像的数据拟合.

1. 椭圆偏振光光电子影像的拟合

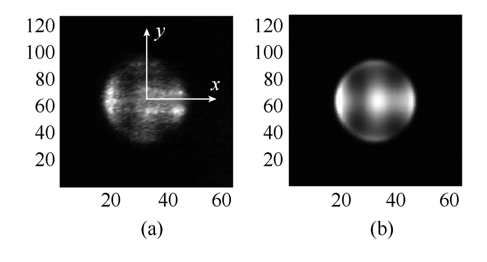
图 4.5.8(a)是波长 $\lambda=540.0$nm, 椭率 $\varepsilon_3/\varepsilon_1=-0.426i$ 的左旋椭圆偏振光双光子电离铷原子所得到的实验影像, 为了确保收集到向所有方向出射的光电子并减小背景噪声, 这是累积 10000 个激光脉冲产生的光电子影像, 也是我们用来获取原子参数所使用的影像之一. 所取像素元的数目是 y 轴 1～128, x 轴 1～64. 实验使用的 CCD 相机在快门工作模式下不能记录全帧, 只能隔行记录一场影像, 也就是在 y 轴方向的像素元每隔一行都是零, 所以 128 个像素元只有 64 个是非零值. 图 4.5.8(b)是相应的计算影像, 激光束沿 y 轴方向传播. 由图可见, 影像是 x 轴对称的, 对 y 轴是非对称的. 这是因为光电子角分布(图 4.5.8(h))对 x-z 平面是对称的, 而对 x-y 平面是非对称的. 由此可预计在影像图中以 x 轴分开的两半对称影像上的光电子数应该相等. 的确, 分别对这两个半边影像的像素元的值求和所得到的结果是只相差 2%. 图 4.5.8(c)～(e)分别是影像图中的第 45、65 和 85 行的横截面, 横轴是像素元, 竖直轴上显示数字是对应像素元上的光电子数. 圆点为记录影像的一行像素元值数据点, 实线是计算影像的拟合曲线. 图 4.5.8(f)和(g)分别是平面影像图 4.5.8(a)和(b)的三维显示, 两个水平轴是像素元编号, 竖直轴为光电子数. 根据影像数据绘制图 4.5.8(f)时, 我们对 y 轴方向的相邻非零值取平均插入两行之间的零值像素元, 使图像看起来更为光滑, 便于与理论影像图 4.5.8(g)比较. 此图包含的像素元是 128×128. 可以看出由实验得到的数据绘出的三维图(f)与计算的三维图(g)非常一致. 需要指出的是平面光电子影像图 4.5.8(a)没有经过这样的处理. 图 4.5.8(h)是相应的左旋椭圆偏振光激发的光电子角分布三维绘制图.

实验所使用的激光偏振态除两个波长是右旋椭圆偏振光之外, 其余的都是左旋椭圆偏振光. 对 $\lambda=590.0$nm 只使用了右旋偏振光, 对 $\lambda=583.3$nm 分别使用右旋和左旋偏振光获得光电子影像. 这里我们只给出 583.3nm 波长, 偏振光椭率 $\varepsilon_3/\varepsilon_1=+0.437i$ 的右旋椭圆偏振光影像图 4.5.9, 这也是用于获得原子参数的影像之一. 左旋和右旋椭圆偏振光获得的光电子影像的亮度分布(即光电子数密度分布)是以 y 轴相互反转的. 比较图 4.5.8(a)和(b)与图 4.5.9(a)和(b), 虽然这两个影像图使用的波长不同, 但可看出因左旋和右旋偏振光分别产生的两个影像中, 平

图 4.5.8　波长 540nm 的左旋椭圆偏振光产生的光电子角分布影像

激光束沿 y 轴方向传播.(a) 实验所得到的影像,是由 10000 个激光脉冲产生的光电子在微通道板探测器荧光屏上累积形成的.(b) 相应的计算影像,通过调整三个原子参数使计算的影像与实验影像达到最佳拟合以求得原子参数.(c)～(e)分别是影像图中的第 45、65 和 85 行的横截面,横轴是像素元,竖直轴上显示数字是对应像素元上的光电子数.圆点为记录影像的一行像素元值数据点,实线是计算影像的拟合曲线.(f)和(g)分别是平面影像(a)和(b)的三维显示.(h) 是相应的左旋椭圆偏振光激发的光电子角分布三维绘制图

行于 y 轴的带状暗区分别在右侧和左侧,而左右两个亮区也是相互反转的.这种影像对称性上的区别反映在角分布图 4.5.8(h)和图 4.5.9(h)上,图 4.5.8(h)对应于左旋偏振光,角分布的最大值在 x-y 平面的第二和第四象限,而对应于右旋偏振光的图 4.5.9(h),角分布的最大值在第一和第三象限.对 $\lambda=583.3\text{nm}$ 的两个影像所得到原子参数值在误差范围内符合.图 4.5.9 中其他分图的意义与图 4.5.8的解释相同,这里不再赘述.



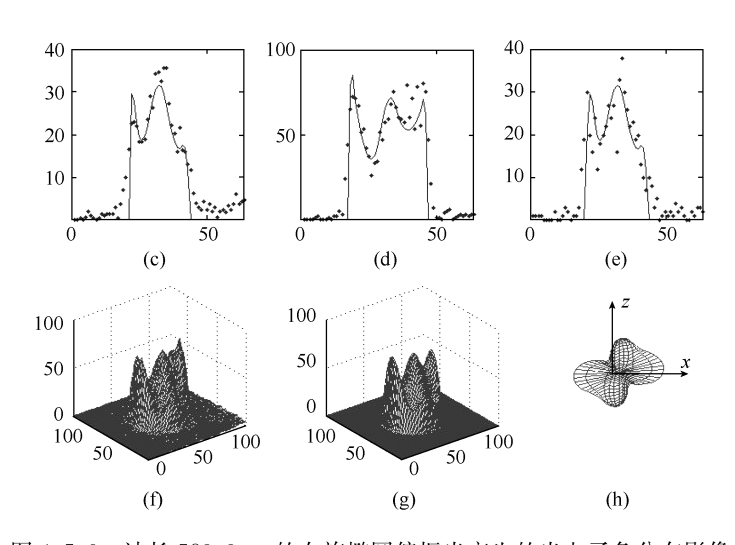


图 4.5.9 波长 583.3nm 的右旋椭圆偏振光产生的光电子角分布影像

激光束沿 y 轴方向传播.(a) 实验所得到的影像，是由 8000 个激光脉冲累积形成的.(b) 相应的计算影像.(c)～(e)分别是影像图中的第 45、65 和 85 行的横截面.圆点为记录影像的一行像素元值数据点，实线是计算影像的拟合曲线.(f)和(g)分别是平面影像(a)和(b)的三维显示.(h) 是相应的右旋椭圆偏振光激发的光电子角分布三维绘制图

由式(4.5.16)可见，影像的大小由激光-原子相互作用区到上栅板的距离 d，两栅板间的距离 D 和电势差 U，以及激光波长(决定光电子初动能 ε)所决定，影像的直径随光波长增加而减小.为了避免影像过大或过小，在更换激光波长时，通过调节两栅板间的电压 U 来控制影像直径，约为 1.5cm，这一直径远大于激光-原子相互作用区，远小于栅板的大小.如果影像尺寸过小，光电子在荧光屏上重叠导致分辨率降低，并可能丢失光电子角分布的信息；如果影像过大，荧光屏的非均匀性、CCD 列阵和电场的边缘效应都会使影像畸变.表 4.5.1 列出了 9 种激光波长的实验参数[12]，最后一列是对应于不同波长激光的影像半径.

表 4.5.1 不同激光波长的实验参数

λ/nm	ε/meV	U/V	累积光脉冲数	$\varepsilon_3/\varepsilon_1$	光脉冲能量/mJ	影像半径/cm
590.0	26	0.05	8000	+0.438i	1.3	0.55
583.3	74	0.40	8000	+0.437i	1.3	0.65
583.3	74	0.40	8000	−0.437i	1.3	0.65
575.0	135	0.65	8000	−0.435i	1.3	0.82
568.2	187	1.0	25000	−0.433i	2.5	0.80

续表

λ/nm	ε/meV	U/V	累积光脉冲数	$\varepsilon_3/\varepsilon_1$	光脉冲能量/mJ	影像半径/cm
560.0	251	1.4	10000	−0.431i	2.5	0.79
553.0	307	1.8	10000	−0.429i	2.5	0.77
547.0	356	2.2	25000	−0.427i	2.5	0.81
540.0	415	2.2	10000	−0.426i	2.5	0.86
532.0	484	2.6	10000	−0.424i	2.5	0.88

为了从椭圆偏振光得到的实验影像来获得原子参数，我们必须首先根据式(4.3.9)计算出光电子的角分布，再利用实验与几何参数通过像素元相对强度式(4.5.12)和式(4.5.15)，就可以计算出任意偏振光双光子电离光电子在探测器荧光屏上的影像.需要的这些参数包括，光场偏振态参数与激光波长，激光原子相互作用区到上栅网的距离 d，两个栅网之间的距离 D 及所加电压 U，以及影像尺寸在荧光屏上的比例等.如在前面已经说明的，这里讨论的双光子电离光电子角分布取决于三个原子参数 S_s/S_d，$S_{\Delta d}/S_d$ 和 $\xi_s-\xi_d$.为了要通过影像拟合过程获得这些参数，需要固定实验参数，反复调整这三个原子参数使计算的影像与实验影像之间所有像素元强度值均方偏差

$$\chi=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}(I_{ij}^{(c)}-I_{ij}^{(e)})^2}{N}} \tag{4.5.17}$$

达到最小值.式中，$I_{ij}^{(c)}$ 和 $I_{ij}^{(e)}$ 分别为计算出的影像和实验得到的影像第 i 行第 j 列像素元的值；a，b 为影像的行数和列数；N 为影像总像素元数.在计算过程中，对每一个参数的调整，从较大的区间开始逐步缩小，寻找 χ 的最小值.例如，当各参数计算区间缩小到最后一步时的设定是 $S_s/S_d=-0.46\sim-0.36$，$S_{\Delta d}/S_d=-0.38\sim-0.28$，$\xi_s-\xi_d=2.00\sim2.10$，取增量 0.02，共取值 6 次，这就要计算 216 个参数组合，即 216 个影像.所得到的最小 χ 值的影像参数就是最后结果.整个计算过程是使用自编的 MATLAB 程序在计算机上完成的，这就是构建理论计算影像并通过与实验影像的拟合获取原子参数最重要的一步操作.由 9 个不同波长和偏振态的激光获得的原子参数[12]列于表 4.5.2.表中括号内的数字为数据拟合误差(或不准确度)，如 2.36(7)，即 2.36±0.07.

表 4.5.2　由光电子影像确定的相对双光子跃迁矩、相对电离截面和连续态波函数相位差

λ/nm	S_s/S_d	$\lvert S_{\Delta d}/S_d\rvert$	σ_s/σ_d	$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$		$\xi_s-\xi_d$/rad
				$S_{\Delta d}/S_d>0$	$S_{\Delta d}/S_d<0$	
590.0	−0.55(2)	0.35(2)	0.32(3)	0.27(3)	12(3)	2.36(7)
583.8	−0.47(2)	0.33(2)	0.25(3)	0.30(3)	11(3)	2.34(6)
575.0	−0.45(2)	0.32(2)	0.22(3)	0.32(3)	10(3)	2.25(6)
568.2	−0.40(2)	0.32(2)	0.18(2)	0.32(3)	9(2)	2.15(4)
560.0	−0.42(2)	0.36(2)	0.19(2)	0.26(3)	14(2)	2.08(4)
553.0	−0.43(2)	0.34(2)	0.20(2)	0.29(3)	11(2)	1.98(4)
547.0	−0.38(2)	0.36(2)	0.15(2)	0.26(3)	13(2)	2.02(4)
540.0	−0.39(2)	0.35(2)	0.16(2)	0.27(3)	12(2)	1.96(4)
532.0	−0.38(2)	0.34(2)	0.15(2)	0.29(3)	11(2)	1.85(4)

为了估计所得到数据的统计误差，我们用 547nm 和 568.2nm 两个波长的激光各测得 5 组影像，每个影像通过收集超过 5000 次激光脉冲累积的光电子. 根据每一个波长的 5 组影像数据计算三个原子参数的平均值和标准偏差，所得数据列于表 4.5.3. 由此数据可见，$\xi_s-\xi_d$ 相对不确定度对两个波长分别约为 1.5%和 1%. σ_s/σ_d 分别为 7%和 6%，$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 为 9%和 6%. 另外，探测器荧光屏的非均匀性和散粒噪声会带来一些系统误差，但这一影响可忽略不计. 背景噪声估算为整个影像最大信号的 2%，由此不会明显改变影像的强度分布，对所得参数值的影响也应在 2%左右.

表 4.5.3　由 547nm 和 568.2nm 两个波长的激光测得的 5 组影像数据得到的原子参数平均值及标准偏差

λ/nm	$\xi_a-\xi_d$/rad	σ_s/σ_d	$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$
547.0	2.02±0.03	0.15±0.01	13.4±1.2
568.2	2.15±0.02	0.18±0.01	8.4±0.6

2. 由实验得到的原子参数构建线偏振光光电子角分布影像

前面已经说明，由于缺乏足够的条件，线偏振光的光电子角分布影像不能用来确定原子参数，但可以用椭圆偏振光得到的参数来构建线偏振光的光电子角分布，并与实验影像比较来检验所获得的原子参数的可靠性. 图 4.5.10 是以 540nm 线偏振光产生的影像. 激光偏振方向与 z 轴成 45°，即 $\varepsilon_3/\varepsilon_1=+1$. 图 4.5.10(a)是实验记录的影像，图 4.5.10(b)是根据椭圆偏振光得到的原子参数所构建的计算影

像.为了与实验影像匹配,只需调整影像的信号强度、中心位置和直径.两个影像数据的均方偏差在6%～12%范围,χ^2 的范围是1.7～2.5.与图4.5.9的解释一样,图4.5.10(c)～(e)分别是影像图中的第45、65和85行的横截面,圆点为记录影像的一行像素元值数据点,实线是计算影像的拟合曲线.图4.5.10(f)和(g)分别是平面影像图4.5.10(a)和(b)的三维显示,由图也可看出两个影像很匹配.注意角分布图4.5.10(h)与 z 轴倾斜 $+45°$,即角分布最大方向与激光偏振方向一致.

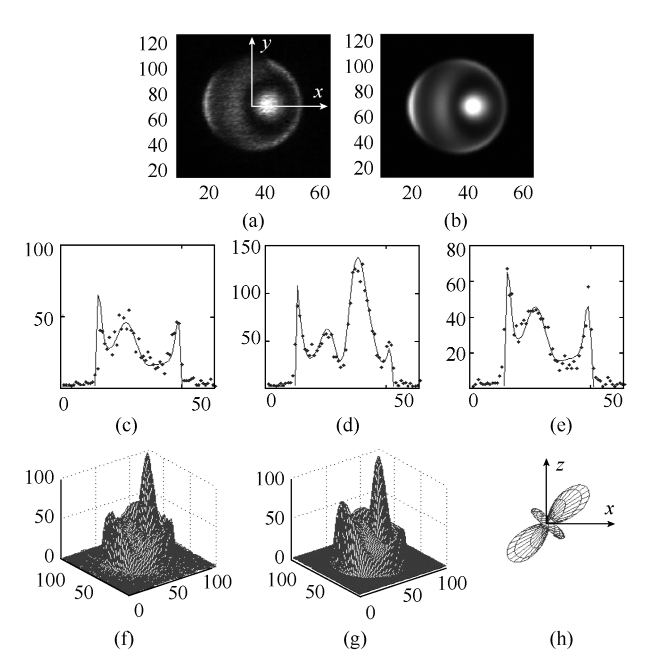


图4.5.10　波长540nm的线偏振光光电子角分布影像

激光束沿 y 轴方向传播.(a)实验所得到的影像,是由10000个激光脉冲累积形成的.(b)根据相同波长的椭圆偏振光得到的原子参数所构建的计算影像.(c)～(e)分别是影像图中的第45、65和85行的横截面,圆点为记录影像的一行像素元值数据点,实线是计算影像的拟合曲线.(f)和(g)分别是平面影像(a)和(b)的三维显示.(h)是相应的线偏振光激发的光电子角分布三维绘制图

图4.5.11(a)是用表4.5.1中的椭圆率和表4.5.2中的原子参数绘出的三个波长角分布在 x-z 平面的截面图.虚线对应590nm,实线对应560nm,点划线对应532nm.由图可见,随着光波长的减小,沿着 x 轴的光电子流增大,角分布拉长.图4.5.11(b)是对应于倾斜45°偏振的线偏振光的二维(x-z 平面)光电子角分布,也是基于表4.5.2中三个波长的原子参数绘出的曲线.由图可见,随着光波长的增加,沿腰环方向的光电子流增大,而沿偏振方向的电子流则减小.图4.5.11(b)与图4.2.7非常相像.

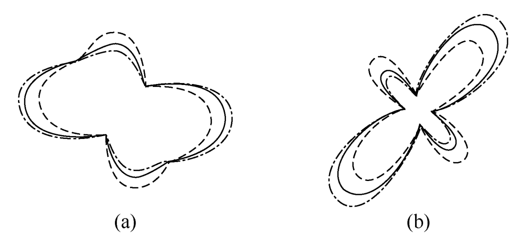


图 4.5.11　光电子角分布二维截面图

(a) 椭圆偏振光;(b) 对应于倾斜 45°偏振的线偏振光. 使用表 4.5.2 中所列截面和相位参数计算. 各图中的三条曲线对应于波长 λ=590.0nm(虚线),λ=560.0nm(实线),λ=532.0nm(点划线)

现在再看用 583.3nm 线偏振光产生的实验和计算影像,如图 4.5.12 所示. 激光偏振方向为−45°倾斜,即 $\varepsilon_3/\varepsilon_1=-1$. 图 4.5.12(a)和(b)分别是实验得到的影像和计算影像,计算影像是利用由椭圆偏振光得到的原子参数(表 4.5.2 中对应于 583.3nm 波长)构建的. 其他各分图的意义与图 4.5.10 相同. 注意这时角分布图 4.5.12(h)与 4.5.10(h)不同的是中心对称轴倾斜−45°,仍与激光偏振方向一致.

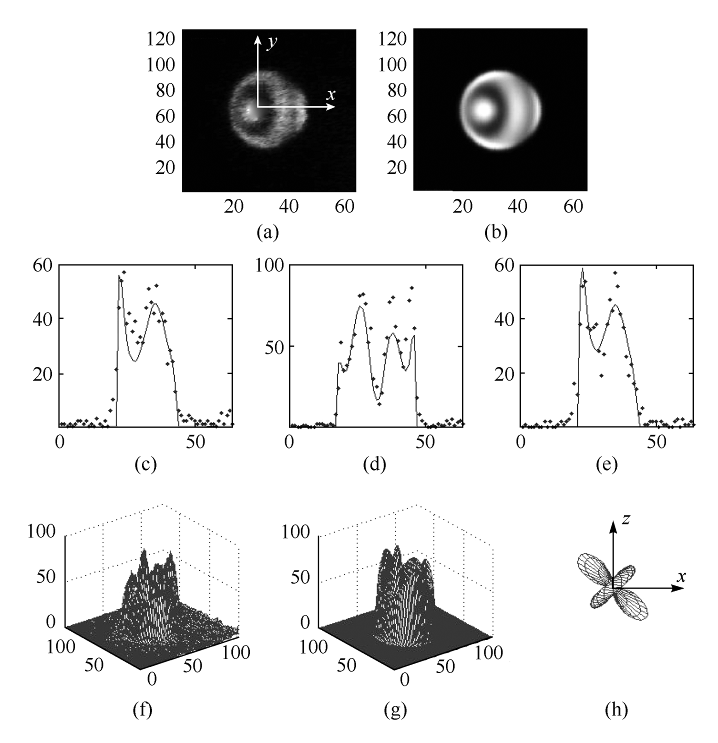


图 4.5.12　波长 583.3nm 的线偏振光产生的光电子角分布影像

激光束沿 y 轴方向传播. (a) 实验所得到的影像,是由 8000 个激光脉冲累积形成的. (b) 根据相同波长的椭圆偏振光得到的原子参数所构建的计算影像. (c)~(e)分别是影像图中的第 45、65 和 85 行的横截面,圆点为记录影像的一行像素元值数据点,实线是计算影像的拟合曲线. (f)和(g)分别是平面影像(a)和(b)的三维显示. (h)是相应的线偏振光激发的光电子角分布三维绘制图

4.5.6 ε^2s 和 ε^2d 波的相对电离截面

由式(4.3.13),ε^2s 波和 ε^2d 波电离截面比可表示为

$$\sigma_s/\sigma_d=\frac{5}{4}\left[\frac{(S_s/S_d)^2}{1+\frac{3}{2}(S_{\Delta d}/S_d)^2}\right] \tag{4.5.18}$$

以及

$$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}=\frac{3}{2}\left(\frac{1-S_{\Delta d}/S_d}{1+\frac{3}{2}S_{\Delta d}/S_d}\right) \tag{4.5.19}$$

使用 S_s/S_d、$S_{\Delta d}/S_d$ 的最佳拟合值可以确定截面比 σ_s/σ_d 和 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$,这两个相对截面值也列在表 4.5.2 中. 可以证明,在极坐标平面内的光电子角分布方程(4.3.15)及其系数表达式(4.3.16)与一般形式式(4.3.9)和式(4.3.10)取决于$(S_{\Delta d}/S_d)^2$,而不是 $S_{\Delta d}/S_d$. 因此,$S_{\Delta d}/S_d$ 值的符号在实验结果中不能确定. $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$就有两个可能值,在表 4.5.2 中列出了 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 的两个值,分别对应于 $S_{\Delta d}/S_d>0$ 和 $S_{\Delta d}/S_d<0$. 对应于 9 个不同波长,即不同光电子初动能 ε 的双光子跃迁矩之比 S_s/S_d 对 ε,以及 σ_s/σ_d 对 ε 的关系如图 4.5.13 所示. s 波的相对截面 σ_s/σ_d 随光电子能量增加而减小到 200meV,过了该点这一依赖关系减小. 图中给出了本实验得到的的数据(圆点),在图 4.5.13(a)中还标出了两组理论计算值,这是根据文献[14]和[15]铷原子光电子角分布的非对称参数转换成双光子跃迁矩和连续态相位差. S_s/S_d 的计算值基于 Sturmian 基组(方形数据点)[14] 和 Hartree-Fork 基组(菱形数据点)[15]. 由图可见,理论计算值与实验数据相当吻合. 与文献[4]根据半经验相位值和线偏振光的光电子角分布得到的结果也基本一致. 图 4.5.13(b)中的三角形数据点是由束缚态光谱线强度换算得到的一个结果[6].

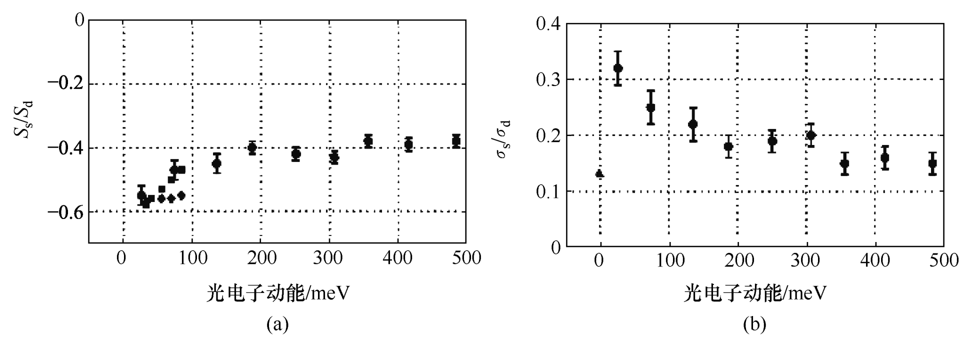


图 4.5.13 双光子跃迁矩之比 S_s/S_d(a)和截面比 σ_s/σ_d 随光电子动能 ε 的变化关系(b)

图(a) 中的方形数据点和棱形数据点是分别基于 Sturmian 基组[14] 和 Hartree-Fork 基组[15] 的计算值,圆点为本实验的结果. 图(b) 中的三角形数据点是由束缚态光谱线强度换算的结果[6]

由实验也得到了 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 的值. 表 4.5.2 中列出的对应于 9 个光波长的 ε^2d 波的两精细分量截面比值 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 如图 4.5.14 所示. 数据点的不确定性与其误差相符,看不出与光电子动能的关系. 图中还标出了过去文献中给出的相应的束缚态光谱数据[6,16],强度比相当于 $5s^2S_{1/2}\rightarrow nd^2D_{3/2,5/2}$ 的双光子跃迁. 方形数据点是 $n=5\sim9$ 的数据,三角形数据点是 $n=11$ 的结果. $\varepsilon=-990$meV 的数据点远高于其他几个点是由能量接近 5s→5p 的单光子跃迁造成的. 由束缚态光谱测得的比值与连续态比值相差如此之大,尚不清楚产生这一偏离的原因,但由文献[4]的结果,$\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 也比 1.5 大得多,本实验 9 个不同波长的 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 值在 9～12(表 4.5.2),比文献[4]中不同波长所确定的 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 值一致性改善很多。因此可以得出结论,本实验结果是比较可靠的,而且取正值较合理,因为由束缚态得到的结果是正值.

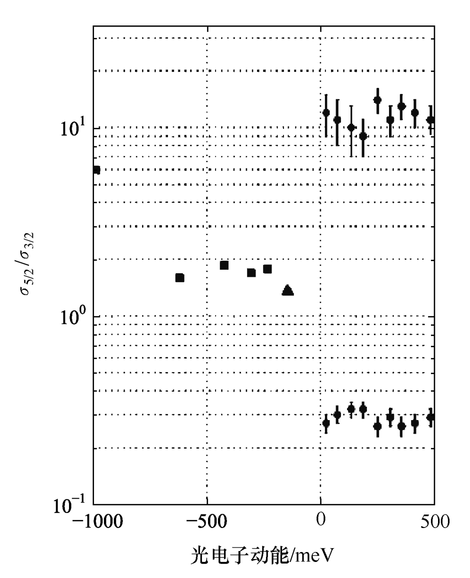


图 4.5.14　截面比 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 随光电子动能 ε 的变化关系

三角形数据点和方形数据点是分别基于 Hartree-Fork 基组[6]和 Sturmian 基组[16]的计算值,圆点为本实验的结果

4.5.7　ε^2s 和 ε^2d 波之间的相对相位

不同角动量态的连续波之间的相位差可以通过计算量子亏损相位漂移和库仑相位得到. 量子亏损 δ 与量子亏损相位 δ_l 之间有一个简单关系式[9]

$$\delta_l=\delta\pi \tag{4.5.20}$$

式中,量子亏损 δ 可表示为(参见附录 D)

$$\delta=a-b\varepsilon+c\varepsilon^2$$

因此量子亏损相位为

$$\delta_l=(a-b\varepsilon+c\varepsilon^2)\pi$$

其中，ε 是光电子动能，单位为里德伯(见附录 G)；量子亏损参数 a,b,c 可由束缚态光谱数据得到. 对于铷原子双光子电离，连续态 s 波和 d 波之间的量子亏损相位分别为

$$\delta_s = (3.131 - 0.175\varepsilon + 0.359\varepsilon^2)\pi \tag{4.5.21a}$$

和

$$\delta_d = (1.347 + 0.599\varepsilon - 1.39\varepsilon^2)\pi \tag{4.5.21b}$$

因此两波之间的量子亏损相位差，即方程(4.3.5)为

$$\delta_s - \delta_d = (1.784 - 0.774\varepsilon + 1.749\varepsilon^2)\pi \tag{4.5.22}$$

关于量子亏损相位差的推导过程，参见附录 D.

库仑相位的分波表达式为

$$\eta_{l'} = \arg\left[\Gamma\left(l' + 1 - \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\right] \tag{4.5.23}$$

式中，Γ 是复 Γ 函数；l' 是电子轨道角动量；ε 如上所述，是光电子能量.

由此可得到 s 波和 d 波之间的库仑相位差，即方程(4.3.7)为(参见附录 C 推导)

$$\eta_s - \eta_d = \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}\right) + \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right) \tag{4.5.24}$$

s 波和 d 波之间总的相位差为库仑相位差和量子亏损相位差之和

$$\begin{aligned}\xi_s - \xi_d &= (\delta_s - \delta_d) + (\eta_s - \eta_d) \\ &= (1.784 - 0.774\varepsilon + 1.749\varepsilon^2)\pi \\ &\quad + \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}\right) + \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\end{aligned} \tag{4.5.25}$$

不同激光波长(即不同光电子动能)所得到的 s 波和 d 波之间的相位差如图 4.5.15 所示. 由本节所讨论的实验得到的数据以实心圆点表示，实线是根据表达式(4.5.25)的计算结果，方形数据点和空心圆点是分别基于 Sturmian 基组[14]和 Hartree-Fork 基组[15]的计算值. 由图可见，实验与理论计算值在全部九个波长覆盖的光电子动能区内符合得很好. 为了不使各数据点与理论曲线靠得太近，特意将纵轴原点选在 1.5 处，以增大数据点与曲线之间的视觉距离. 实际上实验所得到的相位差与理论曲线的平均相对偏差仅为 2%，这一结果说明了该实验技术和处理方法的可靠性，也支持了本实验所得到的截面比 $\sigma_{5/2}/\sigma_{3/2}$ 的结果，同时还验证了量子亏损相位关系式(4.5.20)，文献[17]也对此作了肯定.

本章主要讨论了利用椭圆偏振光的双光子电离完整地获得光电离过程中原子微观动力学参数的方法，弥补了使用线偏振光进行测量的不足. 这项研究的要点是使用了椭圆偏振光和 4π 立体角空间光电子角分布成像技术，这是在通过光电子角分布测量来研究原子光离化动力学过程中所发展的一种独特方法. 但需指出的是，这种方法(以及过去使用的其他实验方法)只能测量相同宇称的波函数相对相位，

这是因为多光子电离过程中原子吸收同样数量的光子到达不同连续态，而偶极选择定律限制了终态宇称必须是偶宇称或奇宇称，不能同时到达宇称相同的两个态. 但如将这一实验技术应用到多通道量子干涉的光电子角分布测量，就可以获得所有奇偶宇称间波函数相对相位. 将在第 5 章详细讨论这一专题.

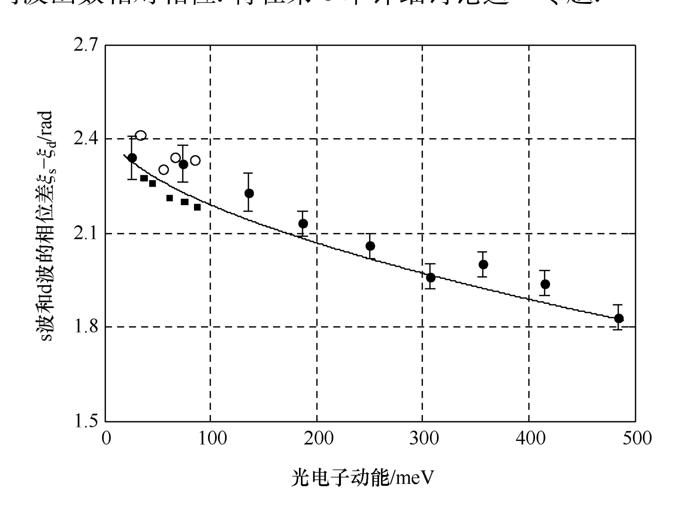


图 4.5.15　铷原子双光子电离连续态 s 波和 d 波之间的相位差 $\xi_s - \xi_d$

实心圆点为本实验对应于九个激光波长所得的数据，实线是根据关系式(4.5.25)的计算结果，实验数据与理论曲线的平均相对偏差为 2%. 方形数据点和空心圆点是分别基于 Sturmian 基组[14]和 Hartree-Fork 基组[15]的计算值

参 考 文 献

[1] Cooper J, Zare R N. //Geltman S, Mahanthappa K T, Brittin W E. Atomic Collision Processes, Lectures in Theoretical PhysicsXI-C. New York: Gordon and Breach, 1969: 317-337

[2] Lambropoulos P. Adv. At. Mol. Phys., 1976, 12: 87

[3] Leuchs G, Walther H. //Chin S L, Lambropoulos P. Multiphoton Ionization of Atoms. Toronto: Academic, 1984

[4] Yin Y Y(印义言), Elliott D S. Phys. Rev. A, 1993, 47: 2881

[5] Lambropoulos P, Teague M R. J. Phys. B, 1976, 9: 587

[6] Stoicheff B P, Weinberger E. Can. J. Phys., 1979, 57: 2143

[7] Bebb H B, Gold A. Phys. Rev., 1966, 143: 1

[8] Lambropoulos P, Teague M R. J. Phys. B, 1976, 9: 587

[9] Burgess A, Seaton M J. Mon. Not. R. Astron. Soc., 1960, 120: 121

[10] Peach G. Mem. R. Astron. Soc., 1967, 71: 13

[11] Lee S A, Helmcke J, Hall J L, et al. Opt. Lett., 1978, 3: 141

[12] Wang Z M(汪正民), Elliott D S. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 3795; Phys. Rev. A, 2000,

62:053404
[13] Born M,Wolf E. Principles of Optics. 6th ed. Oxford:Permagon Press,1980
[14] Tang X,Lambropoulos P. //Dodhy A,Compton R N,Stockdale J A D. Phys. Rev. Lett.,1985,54:422
[15] Pindzola M S. //Dodhy A,Compton R N,Stockdale J A D. Phys. Rev. Lett.,1985,54:422
[16] Arqueros F,LaRocque P E,O'Sullivan M S,et al. Opt. Lett.,1984,9:82
[17] Tang Y,Suzuki Y I,Horio T,et al. Phys. Rev. Lett.,2010,104:073002

第 5 章　原子分子多通道激发与量子干涉

前面我们已多次遇到相干或干涉的概念，例如，双狭缝电子干涉，密度矩阵非对角元描写叠加态的相干性，以及量子拍等. 本章将介绍原子分子在光激发跃迁过程中出现的量子干涉效应，重点讨论双色激光场与铷原子相互作用中，因两个光电离通道之间的量子干涉产生非对称光电子角分布的原理与实验，以及由光电子角分布影像确定相反宇称连续波相对相位的方法.

5.1　光学相干与量子干涉

首先回顾一下经典光学中著名的杨氏双缝干涉实验. 当光通过两个狭缝时形成两个柱面光波，两波的干涉在观察屏幕上出现明暗相间的干涉条纹，取决于在屏幕上每一个点两波的相位是同相还是反相，或说是相长干涉还是相消干涉. 在屏幕上 $p(x,y)$ 点处两波的复振幅 $E_1(x,y)$ 和 $E_2(x,y)$ 可分别写为

$$E_1(x,y)=E_{10}(x,y)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi_1}$$
$$E_2(x,y)=E_{20}(x,y)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi_2}$$

式中，$E_{10}(x,y)$，$E_{20}(x,y)$ 和 ϕ_1，ϕ_2 分别为两波在 $p(x,y)$ 点处的振幅与相位. $p(x,y)$ 点的光强 $I(x,y)$ 正比于该点合振幅模的平方

$$\begin{aligned} I &\propto |E_1+E_2|^2 \\ &=E_{10}^2+E_{20}^2+2E_{10}E_{20}\cos\delta \end{aligned} \tag{5.1.1}$$

式中，第三项为干涉项，$\delta=\phi_2-\phi_1$ 为两波在 p 点的相位差. 当 $\delta=0$ 时两波相位相同，光强最大，为明条纹；$\delta=\pi$ 时两波相位相反，为暗条纹. 我们在讨论密度矩阵非对角元时，曾提到任何波的干涉都与相位有直接的联系，由此相位有规律地改变形成干涉，但相位的随机变化使相干性消失（密度矩阵非对角元等于零），杨氏双缝实验通常都被认为是经典光学干涉实验，但是如果把光通量调得最多只可能有一个光子通过双缝时，虽然单个光子只在屏幕上显示一个点，但在不同时刻通过双缝的大量光子最后在屏幕上仍然形成相同的双缝干涉条纹. 这时的实验装置没有改变，但因为是单光子干涉，所以被称为量子干涉. 这个实验也说明干涉不是由于光子之间的相互作用，而是单个光子自身的干涉.

在第 2 章讨论波粒二象性时，我们描述了一个单个电子通过双狭缝的干涉实

验，这或许是最直观的物质波干涉演示，与单光子干涉实验极为相似. 如图 2.3.1 双狭缝电子干涉花样所示，虽然电子流密度减小到实际上是电子单个地通过狭缝，开始看到的是数量不多的电子产生的无规律亮点，但大量的电子到达屏幕后还是形成了有规律的明暗条纹. 微观粒子的运动具有波的性质，这是单个电子波自身干涉的结果. 在屏幕上各点附近区域的电子的相对数量表示了电子在该点的概率分布. 本章要讨论的是原子分子在多通道跃迁过程中出现的物质波干涉效应及其对电离产物的影响，具体地说就是由两个不同频率的激光场，通过不同通道将原子或分子从同一个初态激发到同一个末态的多通道激发.

通过改变光场的相位和振幅可以控制电离或离解产物(如光电子或离子等)的分布. 这种双通道跃迁过程的干涉效应与双缝干涉十分相似，产物的概率正比于这两个态之间的两个通道的跃迁振幅和的平方，即

$$\begin{aligned} P &\propto |A_1+A_2|^2 \\ &=|A_1|^2+|A_2|^2+(A_1A_2^*+A_2A_1^*) \end{aligned} \tag{5.1.2}$$

式中，A_1，A_2 分别是通道 1 和 2 的跃迁振幅；$|A_1|^2$，$|A_2|^2$ 是由通道 1 和 2 独立产生该产物的概率；$(A_1A_2^*+A_2A_1^*)$为干涉项，包含复振幅之间的相位差. 总的概率可以写成

$$P=P_1+P_2+P_{12}\cos\delta \tag{5.1.3}$$

式中，δ 为跃迁振幅间的相位差，它实际上包含了两个光场的相对相位和两路激发的波函数的相对相位，后面我们会详细讨论. 由式(5.1.3)可以看到，改变光场的相位就可以控制产物的分布. 下面先看两个两路激发的量子干涉具体实验.

5.2　光学跃迁过程的量子干涉

本节我们分别介绍由基频 $\omega_1=\omega$ 和三倍频 $\omega_2=3\omega$ 光场激发 Hg 原子和 HI 分子，观察到两个电离通道间产生量子干涉的两个实验.

5.2.1　Hg 原子双通道跃迁的量子干涉

由双色激光经两个电离通道激发汞(Hg)原子，两个电离通道间的量子干涉使得光电子信号强度随光场相位而变化[1]. 如图 5.2.1 所示，第一个通道是由波长为 $\lambda=554$nm 的激光通过五光子的激发过程至电离态，而这一过程包括由基态 $6s^1S_0$(图中标记$|g\rangle$)经三光子共振增强激发到中间态 $6p^1P_1$(图中标记末态$|f\rangle$，该波长激光的三倍频率与汞原子 $6s^1S_0\rightarrow 6p^1P_1$ 跃迁频率接近)，再经双光子激发到连续

态. 另一个过程是波长 $\lambda/3=185\text{nm}$ 的三倍频单光子近共振激发到中间态后再经波长 λ 的双光子激发到同一连续态.

观察量子干涉是通过改变两光场的相位来测量汞原子光电离产率的变化，也就是探测激光-原子相互作用区释放的光电子信号强度随光场相位的变化. 实验装置的主要部分是三个密封气室，如图 5.2.2 所示. 气室 1 含有高密度汞蒸气，约 100mTorr (80℃)，在气室中部聚焦的波长 554nm 的激光三光子近共振激发汞原子到 6p 态，产生 185nm 紫外三次谐波辐射，与基频波有确定的相位关系. 可见光与紫外光同轴进入第 2 个气室，由一对表面镀铝的紫外增强球面反射镜再次聚焦后进入气室 3，经上述两通道将汞原子激发到电离态，由一对间距为 1cm 的平行铂金属板（1cm×1cm，一块金属铂板接地，另一块加＋24V 偏压）收集光电子，并输出光电信号. 但气室 3 的汞蒸气密度远低于气室 1，气压为 2～3mTorr（～30℃），以确保在该气室产生的三次谐波辐射降低到最小. 气室 2 充有氩气（Ar），气压在 0～38mTorr 改变，以改变光场的相位. 两光束在通过气室 2 后的相位漂移 ϕ_{vis} 和 ϕ_{uv} 分别为

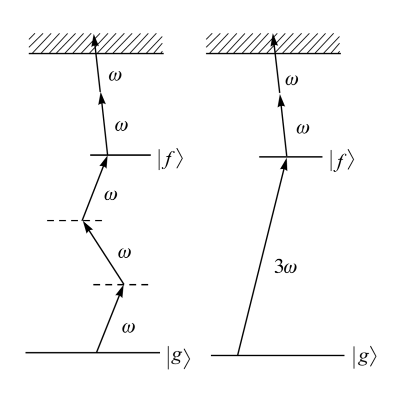


图 5.2.1　观察光学跃迁量子干涉的两通道激发示意图

基态到中间末态的两个跃迁分别是三光子和单光子过程

$$554\text{nm 可见光：}\quad \phi_{\text{vis}}=2\pi L\Delta\rho n_{\text{vis}}/\lambda$$
$$185\text{nm 紫外光：}\quad \phi_{\text{uv}}=6\pi L\Delta\rho n_{\text{uv}}/\lambda$$

式中，L 为氩气室的长度；$\Delta\rho$ 为密度变化（无量纲单位 Amagat[①]）；n_{vis}，n_{uv} 分别为氩气在标准温度和气压条件下 554nm 和 185nm 光波折射率. $\lambda=554\text{nm}$，两光波相对相位的改变为

① Amagat(Amg)是气体数量密度的实用单位. 1Amg 定义为在 1atm(1atm＝760Torr)、0℃(＝－273.15°K)的条件下单位体积理想气体的分子数，即

$$1\text{Amg}=2.6867605\times10^{25}\text{m}^{-3}\approx2.7\times10^{25}\text{m}^{-3}$$

气压 p、温度 T 条件下理想气体数量密度 ρ 可由下式计算：

$$\rho=\left(\frac{p}{p_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right)\quad(\text{Amg})$$

式中，$T_0=273.15°\text{K}$；$p_0=1\text{atm}$. 例如，温度 $T=30℃$、气压 $p=20\text{Torr}$ 环境下的氩气（近似看成理想气体）的数量密度是

$$\rho=\left(\frac{20\text{Torr}}{760\text{Torr}}\right)\left(\frac{273.15°\text{K}}{(273.15+30)°\text{K}}\right)\text{Amg}=0.024\text{Amg}$$

$$3\phi_{\text{vis}}-\phi_{\text{uv}}=\frac{6\pi L\Delta\rho}{\lambda}(n_{\text{vis}}-n_{\text{uv}}) \tag{5.2.1}$$

两通道的跃迁振幅的相对相位将随上述两光波相对相位的变化而改变. 因为总的跃迁几率随气压变化(参考式(5.1.3)和文字说明),所以通过改变氩气气压就可以探测到光电子产率的变化.

所测得的数据如图 5.2.3 所示,每一个数据点是 60～80 次激光脉冲产生的光电信号的平均值,实线是通过调整信号周期、振幅、平均值以及光场相位所得到的数据点最佳拟合. 由图清晰可见,电离信号随氩气气压按正弦曲线周期性调制. 调制深度(正弦曲线振幅与平均值的比)约为 15%,相位改变 2π 所需气压差约为 6.1Torr.

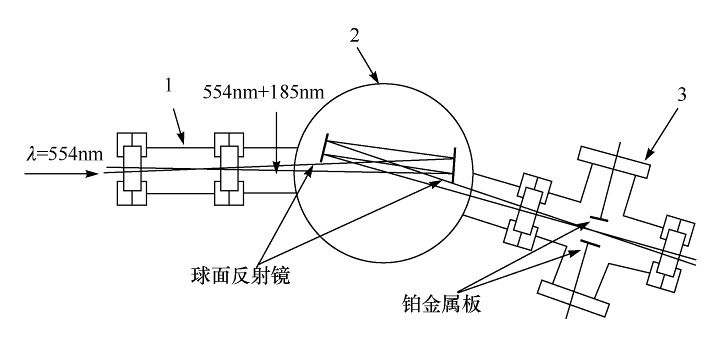


图 5.2.2　汞原子双通道光学跃迁量子干涉实验密封腔气室[1]

气室 1 含有约 100mTorr 高密度汞蒸气,作为产生三次谐波的介质;气室 2 充氩气,气压在 0～38mTorr 改变,用来改变光场相位;气室 3 内汞蒸气密度远低于气室 1,气压为 2～3mTorr,光场-原子相互作用区在一对平行的铂金属板(1cm×1cm)之间,两板间加 24V 偏压,收集光电子并输出信号

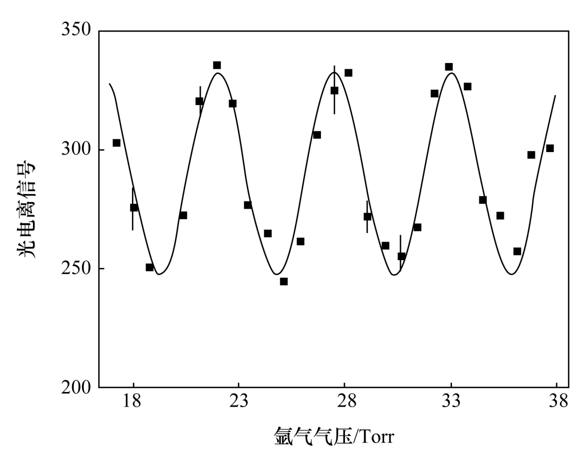


图 5.2.3　汞原子双通道光电离信号随氩气气压的变化[1]

实线是数据点的最佳拟合正弦曲线

5.2.2　HI 分子双通道跃迁的量子干涉

上面所讨论的量子干涉是通过改变两光场的相位来测量汞原子电离光电子信号强度的变化. 本例关于 HI 分子的实验，是通过光场相位的变化，来控制光离子产物 HI^+ 和 I^+ 的相对产率，二者都是两个跃迁通道之间量子干涉的结果. 本实验[2]使用 354.98nm 紫外基频波与 118.33nm 真空紫外光波同时激发 HI 分子，基频紫外光是由准分子激光泵浦的染料激光，真空紫外光是基频波通过 2～3Torr Xe 气产生的三次谐波. 调制 Xe 气压使两个通道的离子产物总产率大致相等(以便比较)，通过调整光场相位差 $\phi_3 - 3\phi_1$ 就可以改变两种离子的产率. 此处使用氢气对两光束进行相位调谐，即紫外与真空紫外两光束通过一氢气室，改变氢气气压来改变光场相位，原理与上述使用氩气进行相位调谐相同. 两光束聚焦后与 HI 分子束交汇，产物离子由质谱仪探测.

图 5.2.4 是离子产物 HI^+ 和 I^+ 的信号随光场相位调制盒内氢气气压的变化关系，气压的改变引起紫外和真空紫外光之间的相位变化. 由图可见，虽然 HI^+ 的产率约比 I^+ 产率大 3 倍，但两种离子的信号调制深度基本相同. 最重要的一点是两种离子的信号调制相位是接近反相位，即一种离子产率最大时另一种离子产率接近最小值. 对实验数据的分析确定 HI^+ 信号比 I^+ 信号相位滞后 150°±15°，这与此前使用 H_2S 的实验结果不同，所产生的 H_2S^+、HS^+ 和 S^+ 信号都是同相位的[3]，因为 HS^+ 和 S^+ 都是通过光离解母体离子产生的. 此处 HI^+ 与 I^+ 信号间的相位滞后明显不能用这一机制解释. 根据文献[2]，一个解释是，HI 分子的超激发态经历自电离(参阅 3.3.2 节)和预离解两个过程：

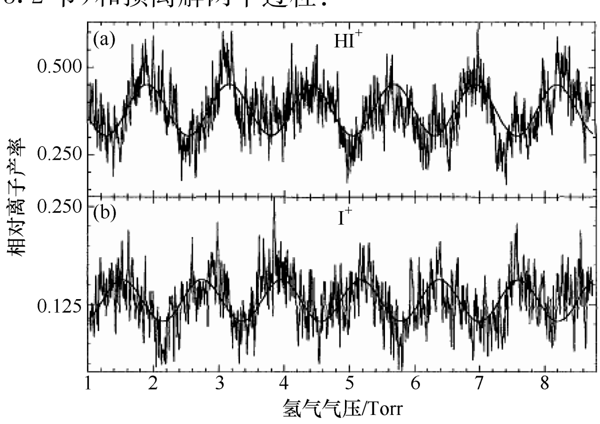


图 5.2.4　双通道光电离 HI 分子的离子产物 HI^+ 和 I^+ 信号随光场相位调制盒内氢气气压的变化关系[2]

HI^+ 信号比 I^+ 信号相位滞后约 150°. 正弦形实线是按照函数 $A+B\cos(cp+d)$ 对信号的最佳拟合(详见 5.4.1 节)

$$\mathrm{HI}+(\omega_3,3\omega_1)\longrightarrow \mathrm{HI}^{+}+\mathrm{e}^{-} \tag{5.2.2}$$

$$\mathrm{HI}+(\omega_3,3\omega_1)\longrightarrow \mathrm{H}+\mathrm{I} \tag{5.2.3}$$

而且是通过改变两光场的相位来控制两个反应之间分支比的. 如图 5.2.5 所示，I 原子的可能能态是 $5p^5(^2P_{3/2})$，$5p^5(^2P_{1/2})$，$6s(^4P_{5/2})$和 $6s(^2P_{3/2})$. 反应(5.2.3)中产生的 I 原子吸收两个或三个光子形成 I^+. 两种离子信号的相位滞后是由于上述两个反应的分子相位不同.

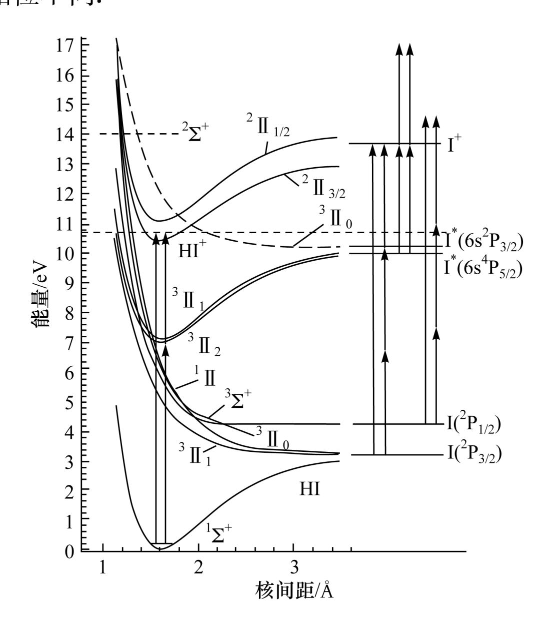


图 5.2.5　HI 分子势能曲线和 I 原子的能级图[2]

左边的长短箭头表示控制 HI 分子的激发机制；右边的长短箭头表示 I 原子电离的可能跃迁；水平点线相应于三个 354.98nm 波长的光子能量

另一种可能机制是，HI 的双光子离解可以考虑下面两个反应步骤：

$$\mathrm{HI}+2\omega_1 \longrightarrow +\mathrm{H}+\mathrm{I}(^2P_{3/2}) \tag{5.2.4}$$

$$\mathrm{I}(^2P_{3/2})+(\omega_3,3\omega_1)\longrightarrow \mathrm{I}^{+}+\mathrm{e}^{-} \tag{5.2.5}$$

假如这一机制正确，则相位滞后是由方程(5.2.2)和方程(5.2.5)两个反应中的分子相位不同所致.

上面我们通过两个实验结果说明了在不同跃迁通道之间的量子干涉现象. 需要指出的是，虽然一个是原子体系，一个是分子体系，观察量子干涉的光产物变化一个是测量光电子总产率的变化，一个是探测两种离子相对产率的变化，但二者的共同点都是通过控制光场相位来控制产物产率变化，是属于化学反应动力学相干控制的内容.

5.3　双通道跃迁量子干涉与非对称光电子角分布

5.2 节介绍了双通道光学跃迁中两个通道的干涉使 Hg 原子或 HI 分子的光电离产物光电子或离子 HI^+ 和 I^+ 的产率受光场相位控制的现象. 本节讨论在相互垂直偏振的紫外和可见双色激光场同时作用下,奇偶电离过程之间的量子干涉,使得铷原子的电离光电子呈现非对称角分布. 非对称的光电子角分布影像随光场相位的改变而变化. 欲有效地观察到量子干涉,双色激光束之间的参数匹配非常严格. 我们首先根据双色激光场多光子电离的理论讨论通过改变双色光场的相位来控制光电子角分布的原理,然后讨论两光束同轴、横截面及相位匹配等问题,最后介绍获得非对称光电子角分布影像的实验方法. 本实验的目的是通过量子干涉得到光电子角分布影像数据,并由此确定相反宇称连续波相位差. 这一专题将在 5.4 节讨论.

5.3.1　光电子角分布的相位控制原理

本节讨论铷原子双通道光学跃迁过程中光电子角分布的光场相位控制. 电离过程分别由频率为 ω_1(λ=560nm)的基频光激发双光子跃迁和倍频光 ω_2(λ=280nm)激发单光子跃迁. 由于束缚态→连续态两个跃迁通道之间的量子干涉,电离光电子的角分布随光场相位而变化. 如图 5.3.1 相关能级所示,由基频光 ω_1 激发的双光子跃迁通道是 $5s^2S_{1/2}\rightarrow n^2P\rightarrow \varepsilon d^2D_{3/2,5/2}$, $\varepsilon s^2S_{1/2}$;由倍频光 ω_2 激发的单光子跃迁通道是 $5s^2S_{1/2}\rightarrow \varepsilon p^2P_{1/2,3/2}$.

两个不同频率的相干光波作用在原子上的电场可以表示为

$$\boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}_1\cos(\omega_1 t+\phi_1)+\boldsymbol{E}_2\cos(\omega_2 t+\phi_2) \tag{5.3.1}$$

式中,ω_1 和 ω_2 分别是基频波与其二倍频谐波的角频率;$\boldsymbol{E}_1$, $\boldsymbol{E}_2$ 分别是基频波和二次谐波的振幅;ϕ_1, ϕ_2 是两光波的相位. 这种情况下的连续态波函数是偶宇称 εs、εd 波和奇宇称 εp 波的相干叠加,如图 5.3.1 所示. 因此总的波函数显示出非对称的角分布. 当原子同时被两个光场 $E_1(\omega_1)$和 $E_2(\omega_2)$激发时,总的跃迁振幅是吸收频率为 ω_1 的两个光子的振幅和吸收频率为 ω_2 的一个光子的振幅之和,而光电子角分布正比于总振幅的平方,这时非对称性显得极为重要.

通过测量因通道干涉引起的非对称光电子角分布可以确定偶宇称 εs、εd 波和奇宇称 εp 波间的相对相位,具体实验方法留到 5.4 节介绍. 为了讨论光场相位对光电子角分布的影响,我们需要首先建立双色激光场多光子电离的理论表达式. 考虑以下具体形式的双频激光场:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\{&E_0^{\omega}\hat{z}\exp[-\mathrm{i}(\omega t-\beta^{\omega}y-\phi^{\omega})]\\&+E_0^{2\omega}\hat{x}\exp[-\mathrm{i}(2\omega t-\beta^{2\omega}y-\phi^{2\omega})]\}+\mathrm{c.c.}\end{aligned} \tag{5.3.2}$$

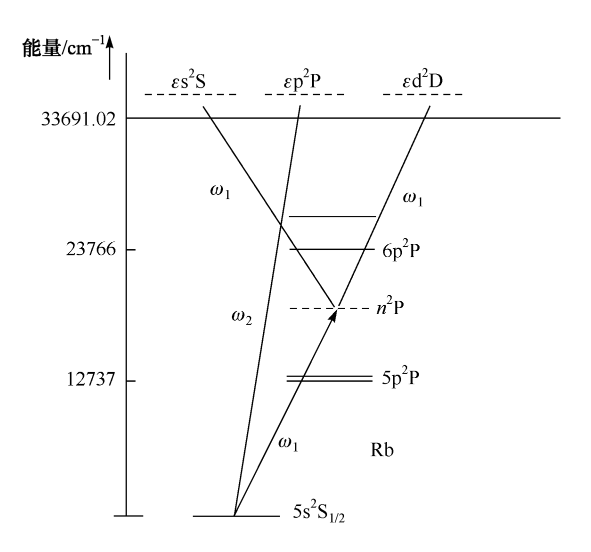


图 5.3.1　铷原子双通道光学跃迁过程相关能级

基频光 ω_1(λ=560nm)激发双光子跃迁通过中间虚能态 n^2P 到连续态 $d^2D_{3/2}$ 和 $d^2D_{5/2}$,倍频光激发单光子跃迁通道 $^2S_{1/2}\rightarrow \varepsilon p^2P_{1/2,3/2}$

式中,$\boldsymbol{E}_0^\omega$ 和 $\boldsymbol{E}_0^{2\omega}$ 分别是光场基频和二次谐波分量的振幅;ϕ^ω 和 $\phi^{2\omega}$是两光波的相位;$\beta^\omega=n^\omega\omega/c$ 和 $\beta^{2\omega}=n^{2\omega}2\omega/c$ 分别是相应光波的波数. 紫外光束(2ω)沿 $\hat{x}$ 方向(水平方向)偏振,可见光(ω)沿 $\hat{z}$ 方向(竖直方向)偏振. 我们可以将 Bebb 和 Gold[4] 提出的多光子电离理论表达式推广到包括双频激光场激发的情况,得到在(Θ,Φ)方向的光电子角通量

$$W(\Theta,\Phi)=\frac{m\mid \boldsymbol{k}\mid}{8\pi^2\hbar}\sum_{i,j=+/-}\left|\frac{eE_0^{2\omega}\exp(\mathrm{i}\phi^{2\omega})}{2\hbar}O_{ij}^{(1)}+\frac{e^2(E_0^\omega)^2\exp(2\mathrm{i}\phi^\omega)}{4\hbar^2}T_{ij}^{(33)}\right|^2 \tag{5.3.3}$$

式中,$O_{ij}^{(p)}$ 和 $T_{ij}^{(pq)}$ 分别代表单光子和双光子跃迁矩的空间分量;$O_{ij}^{(p)}$ 和 $T_{ij}^{(pq)}$ 的下标及求和号下的 i,j=+/−分别表示基态或末态电子自旋;p,q=1 或 3 表示相应的空间分量,即 $\hat{x}$(1)和 $\hat{z}$(3)分量. 对于上述两光束偏振方向相互垂直的情况(也就是下面重点要讨论的内容),其具体表达式为

$$O_{++}^{(1)}=\frac{-4\pi\mathrm{i}}{\sqrt{6}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_p}\left[-Y_{11}(\Theta,\Phi)R_{3/2}+Y_{1-1}(\Theta,\Phi)\frac{R_{3/2}+2R_{1/2}}{3}\right] \tag{5.3.4a}$$

$$O_{+-}^{(1)}=\frac{-4\pi\mathrm{i}}{\sqrt{3}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_p}Y_{10}(\Theta,\Phi)\left(\frac{R_{3/2}-R_{1/2}}{3}\right) \tag{5.3.4b}$$

$$T_{++}^{(33)}=\frac{1}{3}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_s}Y_{00}(\Theta,\phi)S_s-\frac{2}{3\sqrt{5}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\xi_d}Y_{20}(\Theta,\Phi)S_d \tag{5.3.4c}$$

$$T_{+-}^{(33)}=\sqrt{\frac{2}{15}}e^{i\xi_d}Y_{21}(\Theta,\Phi)S_{\Delta d} \tag{5.3.4d}$$

对于平行于 $\hat{x}$ 方向的两个平行偏振的激光场，式(5.3.3)和式(5.3.4)的形式不变，但要将式(5.3.3)中的 $T_{ij}^{(33)}$ 以及式(5.3.4c)和式(5.3.4d)中的 $T_{++}^{(33)}$，$T_{+-}^{(33)}$ 分别改为 $T_{ij}^{(11)}$ 和 $T_{++}^{(11)}$，$T_{+-}^{(11)}$. 可参见式(4.2.10)和式(4.3.10). 上式 $O_{ij}^{(1)}$ 中下标为－－(－＋)的分量需将 Y_{lm} 改为 $-Y_{l-m}$ 得到，而 $T_{ij}^{(33)}$ 中下标为－－(－＋)的分量可以将 Y_{lm} 改为 Y_{l-m} 得到. 例如

$$T_{-+}^{(33)}=\sqrt{\frac{2}{15}}e^{i\xi_d}Y_{2-1}(\Theta,\Phi)S_{\Delta d}$$

式(5.3.4a)和式(5.3.4b)对应于单光子跃迁，只包含 p 波相位 ξ_p，$R_{1/2}$ 和 $R_{3/2}$ 是基态 $5s^2S_{1/2}$ 到连续态 $\varepsilon^2P_{1/2,3/2}$ 的约化单光子跃迁矩. 式(5.3.4c)和式(5.3.4d)对应于双光子跃迁，包含 s 和 d 波相位 ξ_s，ξ_d. 式中，$S_s=\frac{S_1+2S_2}{3}$，$S_d=\frac{5S_3+S_4+9S_5}{15}$ 分别是激发 s 波和 d 波的平均跃迁矩；$S_{\Delta d}=\frac{5S_3+S_4-6S_5}{15}$ 反映激发 d 波的跃迁矩非对称性. 其中的 $S_i(i=1\sim5)$ 代表跃迁通道 $5s^2S_{1/2}\rightarrow n^2P\rightarrow\varepsilon^2S_{1/2}$ 和 $5s^2S_{1/2}\rightarrow n^2P\rightarrow\varepsilon^2D_{3/2,5/2}$ 的双光子跃迁矩，已在第 4 章详细讨论过，可参阅 4.2.1 节及铷原子双光子电离通道图 4.2.2. 根据式(5.3.3)和式(5.3.4)，相位项 $\cos(\Delta\phi+\xi_p-\xi_s)$ 和 $\cos(\Delta\phi+\xi_p-\xi_d)$ 都包含在角分布表达式中，因此光场的相对相位 $\Delta\phi=\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$ 的改变将影响光电子角分布，而得到了光电子角分布就可以从角分布中获取连续态相反宇称波函数相对相位 $\xi_p-\xi_s$ 和 $\xi_p-\xi_d$. 获得相同宇称波函数相对相位的实验方法已在第 4 章介绍过.

图 5.3.2 的几个光电子角分布是根据式(5.3.3)和式(5.3.4)绘出的. 每一个图从原点到表面的距离表示在该方向的光电子通量. 图 5.3.2(a)是由水平偏振的紫外光激发的非相干单光子电离光电子角分布(p 波，奇宇称)，图 5.3.2(b)是由垂直偏振的可见光激发的非相干双光子电离光电子角分布(s 波和 d 波组合，两者都是偶宇称). 当原子被两光场同时激发的情况下，因奇偶宇称波的相干叠加所形成的极为非对称的角分布，如图 5.3.2(c)和(d)所示，每一光场的振幅和偏振方向与单一光场激发的角分布图 5.3.2(a)和(b)相同. 图 5.3.2(c)和(d)两图唯一不同的是相位 δ_{pd} 相差 90°. 由图可见，非对称角分布的主要贡献是 p 波与 d 波的腰环干涉形成的.

下面将详细讨论如何通过实验获得这些非对称的光电子角分布，以及如何由实验上得到的角分布来确定奇偶宇称连续态波函数的相对相位.

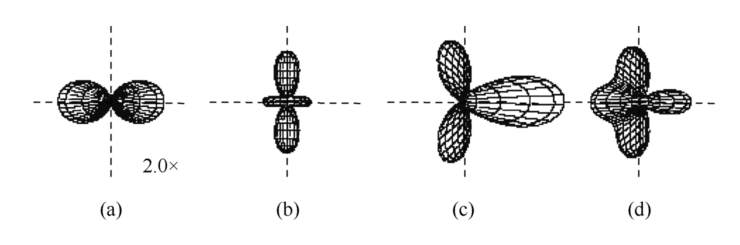


图 5.3.2　由式(5.3.3)计算的光电子角分布

(a) 水平偏振的紫外光激发的单光子电离角分布；(b) 垂直偏振的可见光激发的双光子电离角分布；(c)和(d)两光场同时激发产生的非对称角分布

5.3.2　双色激光束匹配及光场相位的控制

利用相互垂直偏振的双色激光场激发铷原子产生非对称光电子角分布的实验装置与第 4 章介绍的实验基本相同，包括真空系统，激光与光学系统，光电子探测器，以及数据采集系统，但光学系统作了必要的更改以满足双色激光场激发的光电子角分布实验的需要，主要增加了一个类似马赫-曾德尔干涉仪的光学系统和一个光波相位延迟盒.

1. 实验装置光路图

如俯视图 5.3.3 所示，脉冲宽度 10ns、波长 560nm 垂直偏振的染料激光束由一焦距 100cm 的透镜聚焦后再由一分束板(SP)分成两束. 反射光束(反射光功率的 35%)通过一块相位匹配 I-型 BBO(偏硼酸钡)晶体输出 280nm 倍频紫外光，且偏振方向旋转了 90°，成为水平偏振光. 560nm 波长的透射光束经一反射镜 M_1 反射后与紫外光束在表面镀铝的紫外增强镜片 M_3 处汇合后同轴通过一内充氮气的相位延迟盒，镜片 M_3 反射 99%的紫外光功率. 两束光在通过相位延迟盒后进入真空腔与铷原子束相交，相位延迟盒的作用是通过改变盒内氮气气压来调整光场相对相位，下面将要详细讨论.

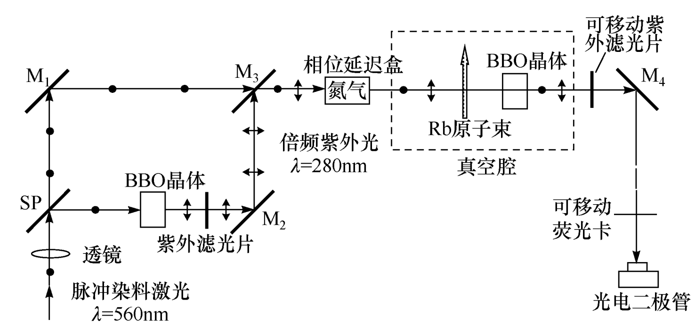


图 5.3.3　相互垂直偏振的双色激光光电离实验光学系统示意图(俯视图)

为了观察原子波函数的量子相干，紫外和可见光束从 SP 到 M_3 的两条路径光程必须要匹配才可获得良好的相干. 我们可以由激光的相干长度估算两光束的匹配程度. 实验所使用的染料激光器的频带宽度由一标准具测得为 $\Delta\nu\approx10\text{GHz}$(测量方法参阅本书第 8 章 8.5.2 节). 相干时间约等于频带宽度的倒数，即 $\Delta t\approx 1/\Delta\nu=10^{-10}\text{s}$. 激光的相干长度为 $c\Delta t\approx3\text{cm}$，其中 c 为真空中的光速. 因此要使两光束的相干清晰可见，马赫-曾德尔干涉仪的两臂光程相差不得大于 0.3cm. 仔细调整反射镜 M_2 与 M_3 的位置和角度来达到这一要求. 光路调整时，要考虑 BBO 以及 SP 和 M_3 的厚度与折射率，计算每个光学元件的光程.

2. 两光束重合度、截面比及相对强度

在马赫-曾德尔干涉仪的两臂光程匹配调好之后，必须确保两光束严格地平行同轴，其不平行度必须不超过 0.05mrad，否则两光束在激光-原子相互作用区内的相位变化不均匀，观察不到干涉效应. 这一条件将在 8.2 节证明. 为了满足这个条件，我们采用了下面的调整步骤：首先调整反射镜 M_2 使透过 BBO 晶体的可见光(图中只注明了紫外光)与来自反射镜 M_2 的可见光在 M_3 上重合. 这一步骤要重复多次直到在镜片 M_3 的右表面看到干涉条纹. 这时需要在 M_3 和相位延迟盒之间暂时插入一反射镜(图中未画出)将重合的两光束反射到 3m 外的屏幕上，然后调整 M_3 直到在屏幕上观察到干涉条纹.

紫外和可见光束的相对横截面对量子相干也非常重要，因为这涉及两个通道跃迁的相对概率. 在本实验中，激光-原子相互作用区内可见光束半径是 $w=0.7\text{mm}$，紫外光束半径为 $w=0.5\text{mm}$. 对于理想的高斯光束，两光束截面半径的最佳比值为$\sqrt{2}$，参见 8.2 节对该条件的定量证明.

两束光的强度比也必须符合一定的要求. 为此，在第一块 BBO 晶体之后加一多密度紫外滤光片(11 个不同密度区)以调整紫外光束的强度. 另外，反射镜 M_2、M_3 对波长 280nm 具有高反射率，对 560nm 可见光反射率较低. 透过 BBO 的可见光经过紫外滤光片和两个反射镜后，光强减弱到只有用于双光子电离光强的 2.5×10^{-3}(测量值为 $5\mu\text{J}$). 因此实际上不会对双光子电离产生影响.

为了测量相互垂直偏振的两个光场的相对相位，我们在真空腔内激光-原子相互作用区后方约 40cm 处放置第二个 BBO 晶体，用于标定两光场相位差. 穿过原子束之后，两束可见光与一束紫外光通过 BBO 晶体后由一紫外滤光片吸收可见光，两紫外光束投射到一荧光卡片上，再仔细调整镜片 M_3 使两光束重合. 继续调整 M_3，使荧光卡片式出现的平行干涉条纹间距越来越大，直到条纹消失，重合的光斑强度均匀时，说明两光束重合的程度已满足实验要求. 我们将在 8.3 节详细讨论紫外和可见光之间相对相位的测量方法.

3. 双色光场相位差的控制原理

上面已经提到，为了控制两光场的光学相位，当紫外和可见光束在反射镜 M_3 上合并之后，进入真空腔之前加一个内充氮气的相位延迟盒. 两光束的相对相位可以通过改变氮气的气压进行调整，因为折射率随波长而改变.

波长为 λ 的光束通过相位延迟盒之后，将产生附加的相位漂移

$$\phi_n=(n-1)\frac{2\pi L}{\lambda}$$

式中，n 是氮气对波长 λ 的折射率；L 是相位延迟盒的几何长度. 另外，当气压改变时，光波的相位也有一个相应的改变

$$\phi_{\mathrm{p}}=\frac{2\pi nL}{\lambda}\cdot\frac{\Delta P}{P_{\mathrm{o}}}$$

式中，P_{o} 是标准大气压；ΔP 是氮气气压的改变量. 同时考虑到两个因素后，总的相位漂移为

$$\phi_{\mathrm{t}}=(n-1)\frac{2\pi L}{\lambda}\cdot\frac{\Delta P}{P_{\mathrm{o}}} \tag{5.3.5}$$

可见光($\lambda_1=560\mathrm{nm}$)和倍频紫外光($\lambda_2=280\mathrm{nm}$)同轴通过相位延迟盒. 令 $\lambda_1=\lambda$，因 $\lambda_1=2\lambda_2$，故 $\lambda_2=\lambda/2$. 可见和紫外光的相位分别为

$$\phi_{\mathrm{vis}}=(n_{\mathrm{vis}}-1)\frac{2\pi L}{\lambda}\cdot\frac{\Delta P}{P_{\mathrm{o}}}$$

$$\phi_{\mathrm{uv}}=(n_{\mathrm{uv}}-1)\frac{4\pi L}{\lambda}\cdot\frac{\Delta P}{P_{\mathrm{o}}}$$

由以上两式可得到两光束之间的相位差为

$$\Delta(2\phi_{\mathrm{vis}}-\phi_{\mathrm{uv}})=\frac{4\pi L(n_{\mathrm{vis}}-n_{\mathrm{uv}})}{\lambda}\cdot\frac{\Delta P}{P_{\mathrm{o}}} \tag{5.3.6}$$

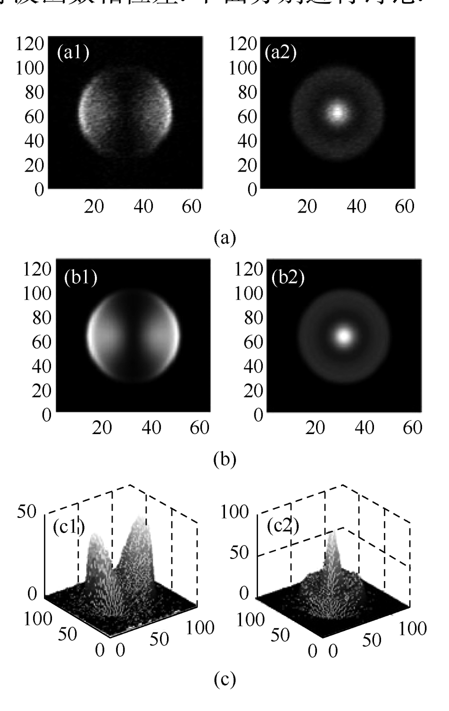
式中，下标 vis 和 uv 分别表示可见光和紫外光. 由此可见通过改变氮气气压 P 即可调整两束光之间的相位差. 本实验 $L=13\mathrm{cm}$，对于纯氮气，$n_{\mathrm{uv}}-n_{\mathrm{vis}}=1.617\times10^{-5}$. 根据式(5.3.6)，两光束相位差改变 2π，氮气气压的变化为 $\Delta P=101.2\mathrm{Torr}$，这与实验结果精确相符(见第 8 章 8.3 节).

5.3.3 Rb 原子双通道光电离量子干涉与非对称光电子角分布影像的形成

前面我们讨论了通过改变光场相位来控制光电子角分布的原理，以及两光束匹配问题. 在完成光束调整，满足这些匹配条件后，才可进行光电子角分布数据采

集实验. 真空系统、原子束的产生、光电子探测系统及数据采集系统与第 4 章介绍的相同. 光学系统也已在前面作了介绍(图 5.3.3). 为了比较，本节首先展示由单一可见光和紫外光激发所得到的对称光电子影像，再讨论两光场同时激发因双通道量子干涉获得非对称光电子角分布影像实验的有关问题.

先看单一可见光和紫外光激发的光电子影像. 图 5.3.4 左边(a1)～(e1)是由水平偏振的紫外光(λ=280nm)单光子激发铷原子产生的光电子角分布影像，右边(a2)～(e2)是垂直偏振的可见光(λ=560nm)双光子激发铷原子产生的光电子影像. 光电子探测器就是使用一双层微通道板收集光电子并在其荧光屏上形成影像，由一 CCD 相机摄取影像并存入计算机. 影像反映了光电子角分布，详细工作原理参见 4.5.2 节及 8.1 节. 图 5.3.4(a)是荧光屏上呈现的影像；图 5.3.4(b)是根据实验条件计算绘制的影像；图 5.3.4(c)是根据影像数据用 MATLAB mesh plot 绘出的光电子数在荧光屏上的相对分布，曲面上各点高度对应于图 5.3.4(a)上相应点的亮度；图 5.3.4(d)是影像(图 5.3.4(a))中轴截面，所绘出的是第 64 行数据点和最佳拟合曲线(实线)；图 5.3.4(e)是绘制的角分布，分别对应于水平偏振的紫外光单光子激发和垂直偏振的可见光双光子激发的光电子角分布. 由这两组图可以看出这种情况下的光电子角分布是对称的，所给出的这两种情况下的光电子角分布不仅是为了演示和比较，还要利用由此影像数据所获得的有关参数来确定双光子跃迁过程奇偶宇称波函数相位差. 下面分别进行讨论.



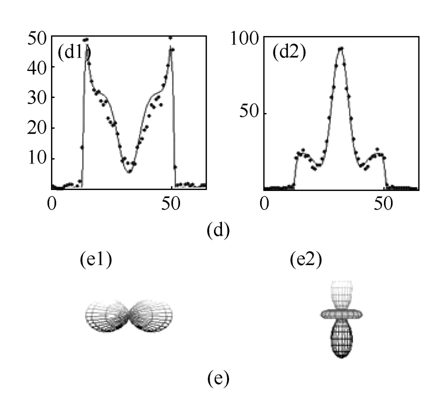


图 5.3.4 水平偏振的紫外光单光子((a1)～(e1))和垂直偏振的可见光双光子电离((a2)～(e2))铷原子的光电子角分布影像

(a) 是微通道板荧光屏上呈现的影像;(b) 是根据实验条件计算绘制的影像;(c) 是(a)平面影像中光电子数在荧光屏上的密度分布,曲面上各点高度对应于(a)上相应点的亮度;(d) 是影像(a)中轴截面,所绘出的是第 64 行数据点和最佳拟合曲线(实线);(e) 是绘制的角分布

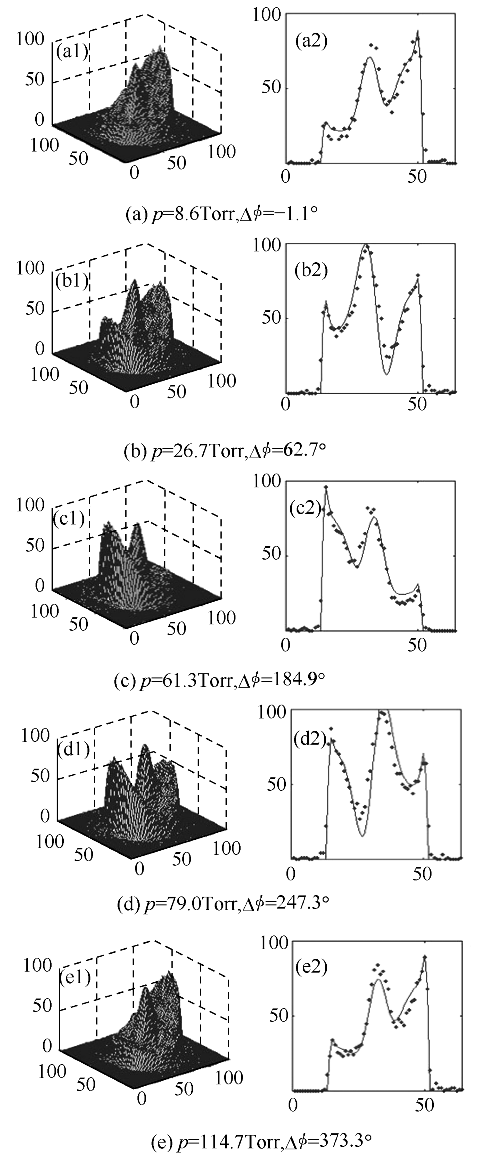
现在回到两光束双通道激发的情况. 两光束同轴通过真空腔与铷原子束相交,同时激发单光子和双光子跃迁而产生两个通道之间的量子干涉,所激发的电离光电子形成非对称的角分布. 紫外与可见光束在激光-原子相互作用区的半径(峰值强度下降到 e^{-1} 处的半径)分别为 $w_{uv}=0.5$mm 和 $w_{vis}=0.7$mm,满足匹配条件 $w_{vis}/w_{uv}=\sqrt{2}$。原子束密度为$\sim 7\times10^{7}\text{cm}^{-3}$。为了避免光电子空间电荷效应以及在荧光屏上的重合使得影像畸变,不能真实反映光电子的实际分布,需要调整两束激光的功率来限制每一个光脉冲激发所产生的光电子数,还要考虑到前述的两束光的功率匹配. 为此,使用了一块多密度区紫外滤光片调节紫外光功率. 紫外和可见光能量在进入真空腔之前分别调到 12μJ 和 2mJ. 在此能量下,每个激光脉冲激发使探测器收集到 30 个光电子,也就是在微通道板荧光屏上产生约 30 个亮点,可通过监视器实时监视. 通过发射 3000 个激光脉冲产生的光电子累积形成一幅光电子影像,光脉冲频率为 10 次/s. 在采集数据的 5min 的时间周期内,测量对应的氮气气压下两束紫外线的相干信号强度,由此可计算出两束光的相位差,计算光学相位差的目的是求出奇偶宇称波函数之间的相位. 我们将在 5.4 节讨论.

在上述实验条件下通过改变相位延迟盒内氮气气压从 0～136Torr 得到 14 个光电子影像,其中 5 个如图 5.3.5 所示,对应的气压依次是 8.6Torr,26.7Torr,61.3Torr,79.0Torr 和 114.7Torr. 可清楚看出这些影像——光电子在荧光屏上的密度分布(数据点高度)——随气压的改变而变化. 气压为 8.6Torr 和 61.3Torr 所得到的两个影像接近最大的非对称角分布,在这两个气压下两光束光学相位差接近 180°,两个影像几乎是左右对称的. 而气压为 8.6Torr 和 114.7Torr 所得到的两个影像(图 5.3.5(a)和(e))接近一个周期,所以这两个影像的角分布很接近.

图 5.3.6 是 8.6Torr,36.0Torr 和 61.3Torr 三个气压下的影像和角分布.

图 5.3.6(a)和(b)分别是实验得到的影像和计算绘制的影像,图 5.3.6(c)和(d)是影像上第 64 和 81 行数据点截面,曲线是最佳拟合,图 5.3.6(e)是对应的三个理论计算的角分布.

5.4 节介绍如何根据这些影像数据确定奇偶宇称连续态波相位差.



(a) p=8.6Torr,$\Delta\phi$=−1.1°

(b) p=26.7Torr,$\Delta\phi$=62.7°

(c) p=61.3Torr,$\Delta\phi$=184.9°

(d) p=79.0Torr,$\Delta\phi$=247.3°

(e) p=114.7Torr,$\Delta\phi$=373.3°

图 5.3.5　(a1)～(e1)氮气气压分别为 8.6Torr,26.7Torr,61.3Torr,79.0Torr 和 114.7Torr 时光电子在微通道板荧光屏上的密度分布,反映了非对称光电子角分布;(a2)～(e2)是第 64 行数据点和最佳拟合曲线

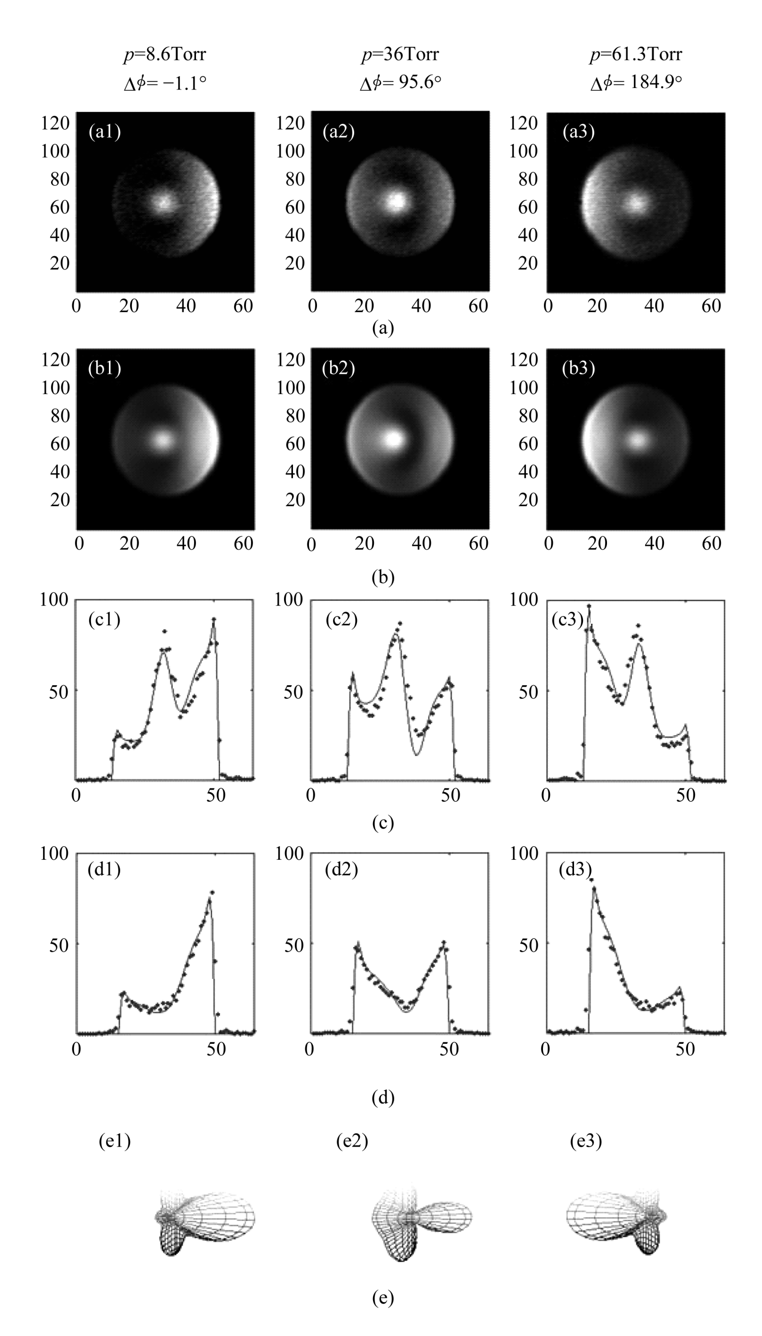


图 5.3.6　氮气气压分别为 8.6Torr，36.0Torr 和 61.3Torr 时水平偏振的紫外光和垂直偏振的可见光同时激发铷原子的光电子角分布影像

(a) 是微通道板荧光屏上呈现的影像；(b) 是根据实验条件计算绘制的影像；(c) 和(d) 分别是影像(a)中第 64 和 81 行数据点及最佳拟合曲线(实线)；(e) 是对应的三个绘制的角分布

5.4　由非对称光电子角分布影像确定原子奇偶宇称连续波相位差

第 4 章讨论了如何确定原子激发到连续态的各电离通道的相对离化截面以及 s 和 d 分波波函数的相对相位等原子动力学参数，但对连续态波函数相对相位的确定，仅限于具有相同宇称的态之间的测量，原因是在通常的多光子电离过程中原子吸收同样数量的光子到达不同连续态. 在这种情况下，偶极选择定律限制了终态宇称必须是偶宇称或奇宇称，不能同时到达宇称相同的两个态. 第 4 章所涉及的 S 态和 D 态均为偶宇称态. 本节根据 5.3 节得到的因双通道光电离过程的量子干涉产生的非对称光电子角分布影像数据来确定奇偶宇称连续波相位差，即 p 波和 d 波之间的相位差[5]. 我们将看到所得到的结果与量子亏损理仑和库仑相位计算值一致.

要得到 p 波和 d 波之间的相位差，首先需要测定两光场的光学相位，还要确定单光子跃迁矩之比 $R_{1/2}/R_{3/2}$，并要利用第 4 章所得到的几个有关原子参数. 测定两光场的光学相位的方法在第 8 章 8.3 节讨论，下面讨论确定单光子跃迁矩之比.

5.4.1　单光子跃迁矩之比 $R_{1/2}/R_{3/2}$ 的确定

线偏振光单光子电离过程诱导的光电子角分布由下式确定[6]：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{\sigma_{\mathrm{tot}}}{4\pi}[1+\beta \mathrm{P}_2(\cos\Theta)] \tag{5.4.1}$$

式中，β 是表征光电子角分布的非对称参数；Θ 是光偏振方向与光电子动量方向之间的夹角；$\mathrm{P}_2(\cos\Theta)=(3\cos^2\Theta-1)/2$ 是二阶勒让德多项式. 非对称参数 β 可以表示为[7]

$$\beta=2\,\frac{R_{3/2}^2+2R_{1/2}R_{3/2}\cos(\delta_{3/2}-\delta_{1/2})}{2R_{3/2}^2+R_{1/2}^2} \tag{5.4.2}$$

式中，$R_{1/2,3/2}$ 是对应于铷原子跃迁 $5\mathrm{s}^2\mathrm{S}_{1/2}\rightarrow\varepsilon^2\mathrm{P}_{1/2,3/2}$ 的单光子跃迁矩；$\delta_{1/2,3/2}$ 是对应的两个连续态精细能级 $\mathrm{P}_{1/2,3/2}$ 的波函数相位. 由式(5.4.1)可知，光电子角分布只取决于参数 β，也就是取决于比值 $R_{1/2}/R_{3/2}$. 系数 $\sigma_{\mathrm{tot}}/(4\pi)$ 只影响光电子流通量，对角分布没有影响. 我们调整比值 $R_{1/2}/R_{3/2}$，对影像图 5.3.6 的单光子跃迁光电子角分布实验数据与计算的影像数据进行拟合得到 $R_{1/2}/R_{3/2}=1.96$. 因为自旋轨道相互作用对 $\delta_{1/2,3/2}$ 的影响很弱，基于束缚态的实验[8]，我们估算 $\delta_{3/2}-\delta_{1/2}\approx 0.015\pi$，所以假设了 $\cos(\delta_{3/2}-\delta_{1/2})\approx 1$.

5.4.2 p 波和 d 波相位差的测定

根据 5.3.1 节的讨论，经双色激光场激发的双通道跃迁，因两个通道间的量子干涉，光电子出射波 p 波和 d 波之间总的相位差 δ_{pd} 等于两光场相位差与原子相位差之和，即

$$\delta_{pd}=(\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega})+(\xi_p-\xi_d) \tag{5.4.3}$$

在测定了对应于每一影像的光学相位差 $\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$ 之后(参见 8.3 节测量方法)，为了求出 s 波和 d 波的原子相位差 $\xi_p-\xi_d$，需要求出总相位差 δ_{pd}. 为此我们不断调整 δ_{pd} 使得计算的光电子影像与实验影像达到最佳拟合，拟合的方法与步骤已在第 4 章作了详细说明，见 4.5.5 节. 这一处理过程要对上述 14 种气压下得到的 14 个影像一一进行.

根据式(5.3.3)和式(5.3.4)，角分布由双光子跃迁参数 S_s/S_d、$S_{\Delta d}/S_d$ 和 $\xi_s-\xi_d$，单光子跃迁矩之比 $R_{1/2}/R_{3/2}$，以及总相位 δ_{pd} 决定. 在第 4 章已作过说明，S_s/S_d 表示 s 波和 d 波对双光子电离过程的相对贡献，$S_{\Delta d}/S_d$ 反映了连续 D 态精细结构的影响，表示 d 波 $j=3/2$ 和 $j=5/2$ 两个分量的相对强度，$\xi_s-\xi_d$ 为 s 波和 d 波的相位差. 我们使用在此之前的单色光双光子跃迁实验结果[9]，即波长 560nm 的双光子跃迁参数 $S_s/S_d=-0.42$，$S_{\Delta d}/S_d=-0.36$ 和 $\xi_s-\xi_d=2.08$(这些数据也列在第 4 章表 4.5.2 中)，以及上面讨论的单光子跃迁矩之比 $R_{1/2}/R_{3/2}=1.96$，根据式(5.3.3)以及光电子投射到微通道板上的强度分布表达式(4.5.12)来计算角分布影像. 通过调整总相位差 δ_{pd} 使得计算的影像与实验上得到的影像进行最佳拟合求得 δ_{pd} 值. 14 种气压下所得到的 14 个影像与其总相位差 δ_{pd} 的关系如图 5.4.1 所示. 图 5.4.2 是总相位差 δ_{pd} 与光学相位 $\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$ 的关系，直线是数据点的最佳拟合. 直线的截距，即光学相位差 $\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}=0$ 时的 δ_{pd} 值，就是 p 波和 d 波的相位差，其值为 $\xi_p-\xi_d=5.54$rad. 这就是我们最后得到的结果.

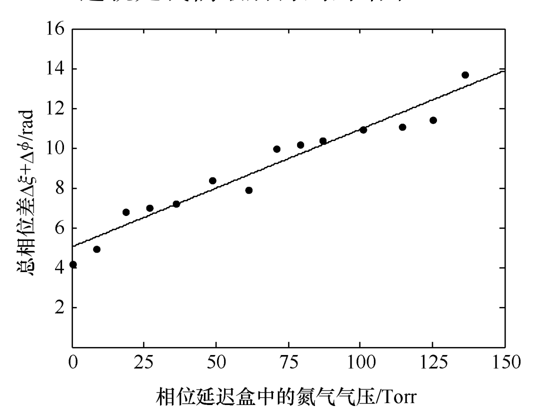


图 5.4.1 相位延迟盒中的氮气气压与 p 波和 d 波之间总相位差 $\delta_{pd}=\Delta\xi+\Delta\phi$ 的关系

14 个点是获得 14 个影像的数据，直线是数据点的最佳拟合，反映了气压与相位的线性关系

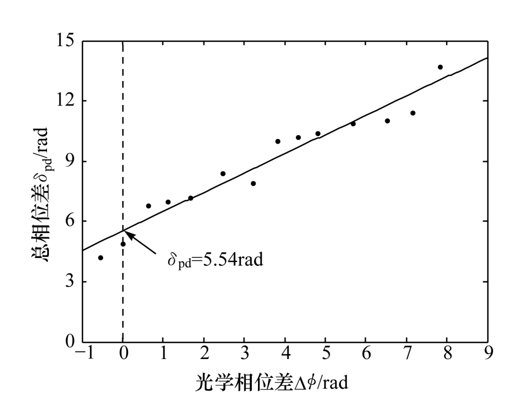


图 5.4.2　p 波和 d 波之间总相位差 $\delta_{pd}=\Delta\xi+\Delta\phi$ 与光学相位差 $\Delta\phi=\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$ 的关系
直线是数据点的最佳拟合，$\Delta\phi=0$ 时的 δ_{pd}即为 p 波和 d 波的相位差 $\xi_p-\xi_d=5.54$rad

可以用下面的误差公式估算所得结果的不确定度：

$$\sigma_{pd}^2=\frac{1}{N}\sum_i^N(\Delta_i-\Delta\xi-\Delta\phi_i)^2 \tag{5.4.4}$$

式中，$\Delta\xi=\xi_p-\xi_d=5.54$；$\Delta_i$ 和 $\Delta\phi_i$ 分别是所测得的 14 种气压下的总相位和光学相位；$N=14$. 由这些值得到 $\sigma_{pd}=0.18$，因此最后结果应为 $\Delta\xi=(5.54\pm0.18)$rad.

理论上，两波之间的相位差是量子亏损相位和库仑相位之和，即

$$\xi_p-\xi_d=\delta_p-\delta_d+\eta_p-\eta_d$$

量子亏损相位可由束缚态光谱确定，可表示为(见附录 D)

$$\delta_p-\delta_d=(1.301-0.958\varepsilon-3.05\varepsilon^2)\pi$$

p 波和 d 波间的库仑相位可表示为(见附录 C)

$$\eta_p-\eta_d=\arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}\right)$$

式中，ε 是以里德伯为单位的电子能量，对于波长 560nm 激光激发铷原子的双光子电离，光电子能量是 $\varepsilon=250.85$eV 或 0.0184 里德伯. 由此计算的 $\Delta\xi=5.34$rad，与实验得到的值 5.54 相当符合.

5.5　平行偏振的双色激光场中 Rb 原子电离光电子角分布

上面我们讨论了可见光和紫外光垂直偏振的情况，对于两光束平行偏振的情况也得到了因量子干涉产生的非对称光电子角分布影像. 实验装置基本相同，在光路中加了一个 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜(图 5.5.1)，其轴线与垂直方向成 45°，将垂直偏振的可见光旋转 90°使其变成水平偏振(参见 8.4.3 节)，可见光通过 BBO 晶体后倍

频紫外光也是水平偏振的.两束线偏振光再通过一格兰偏振棱镜进一步提高偏振度,通过氮气相位延迟盒后与原子束交汇.与图 5.3.4 所展示的光电子角分布影像图类似,这里所记录的单一可见光和紫外光激发的光电子影像如图 5.5.2 所示.图 5.5.2(a1)～(e1)是由水平偏振的紫外光(λ=280nm)单光子激发铷原子产生的光电子角分布影像,图 5.5.2(a2)～(e2)是水平偏振的可见光(λ=560nm)双光子激发铷原子产生的光电子影像.图 5.5.2(a)是实验上得到的影像;图 5.5.2(b)是根据实验条件计算的影像;图 5.5.2(c)是光电子数在微通道板荧光屏上的相对分布,曲面上各点高度对应于图 5.5.2(a)上相应点的亮度;图 5.5.2(d)是影像(图 5.5.2(a))中轴截面,所绘出的是第 64 行数据点和最佳拟合曲线(实线);图 5.5.2(e)是绘制的角分布,分别对应于水平偏振的紫外光单光子激发和可见光双光子激发的光电子角分布.由这两组图可以看出这种情况下的角分布是对称的.

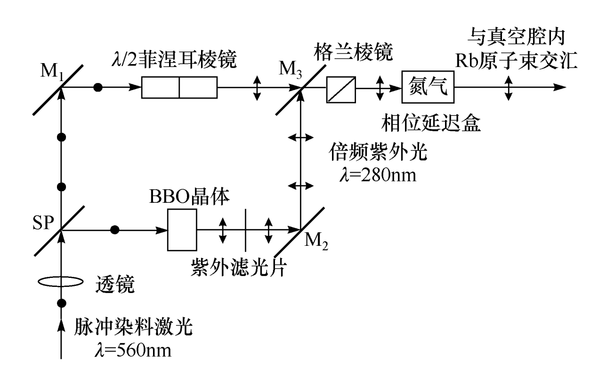
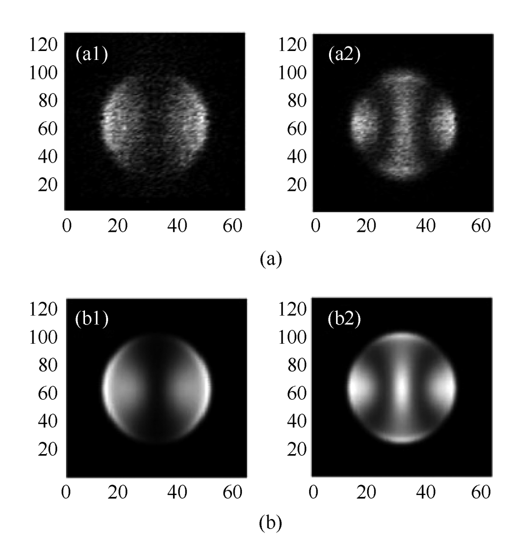


图 5.5.1　相互平行偏振的双色激光光电离实验光学系统示意图(俯视图)



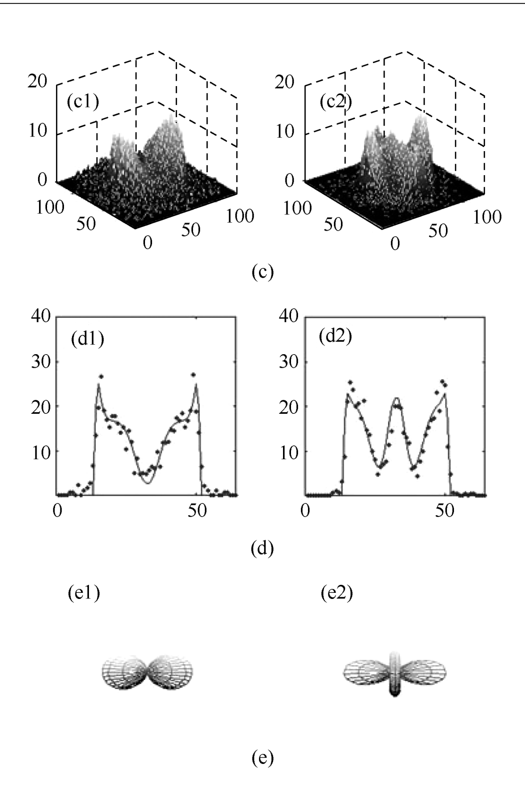


图 5.5.2　同为水平偏振的紫外光单光子电离(a1)～(e1)和可见光双光子电离(a2)～(e2)铷原子的光电子角分布影像

(a) 是微通道板荧光屏上呈现的影像；(b) 是根据实验条件计算绘制的影像；(c) 表示(a)平面影像中光电子数在荧光屏上的密度分布，曲面上各点高度对应于(a)上相应点的亮度；(d) 是影像(a)中轴截面，所绘出的是第 64 行数据点和最佳拟合曲线(实线)；(e) 是两个图绘制的角分布

图 5.5.3 是两光束同时激发铷原子，在 12 种不同气压下(0～115Torr)摄取的 12 个光电子影像中的 5 个，对应的气压分别为 0Torr，30Torr，52Torr，82Torr，99Torr. 如前所述，102Torr 氮气气压的改变对应于光学相位改变 2π. 可以看出，气压为 0Torr 和 99Torr 所得到的两个影像接近一个周期，所以这两个影像的角分布很接近，而气压为 51Torr 的影像与气压为 0Torr 的影像正好相差半个周期，所以这两个影像看上去就是左右对称的非对称角分布.

图 5.5.4 是 0Torr，30Torr 和 52Torr 三个气压下的影像和角分布. 图 5.5.4(a)和(b)分别是实验得到的影像和计算出的影像；图 5.5.4(c)和(d)是影像上第 64 和 81 行数据点截面，曲线是最佳拟合；图 5.5.4(e)是对应的三个理论计算的角分布.

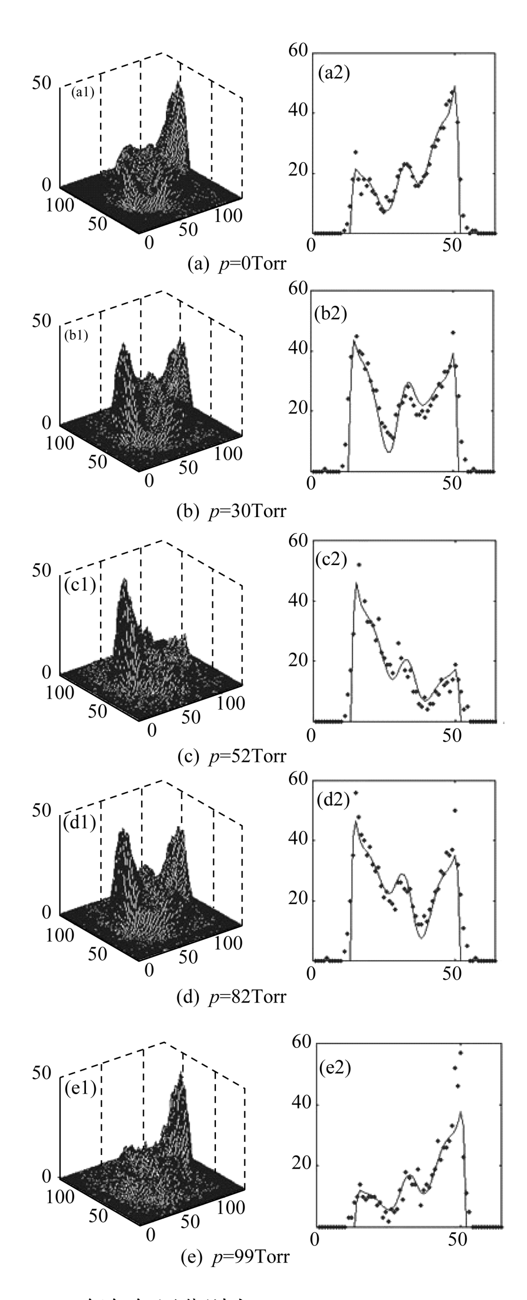


图 5.5.3　(a1)～(e1)氮气气压分别为 0Torr，30Torr，51Torr，82Torr 和 99Torr，水平偏振的紫外光和可见光同时激发铷原子电离光电子在微通道板荧光屏上的密度分布，反映了非对称光电子角分布；(a2)～(e2)是第 64 行数据点和最佳拟合曲线

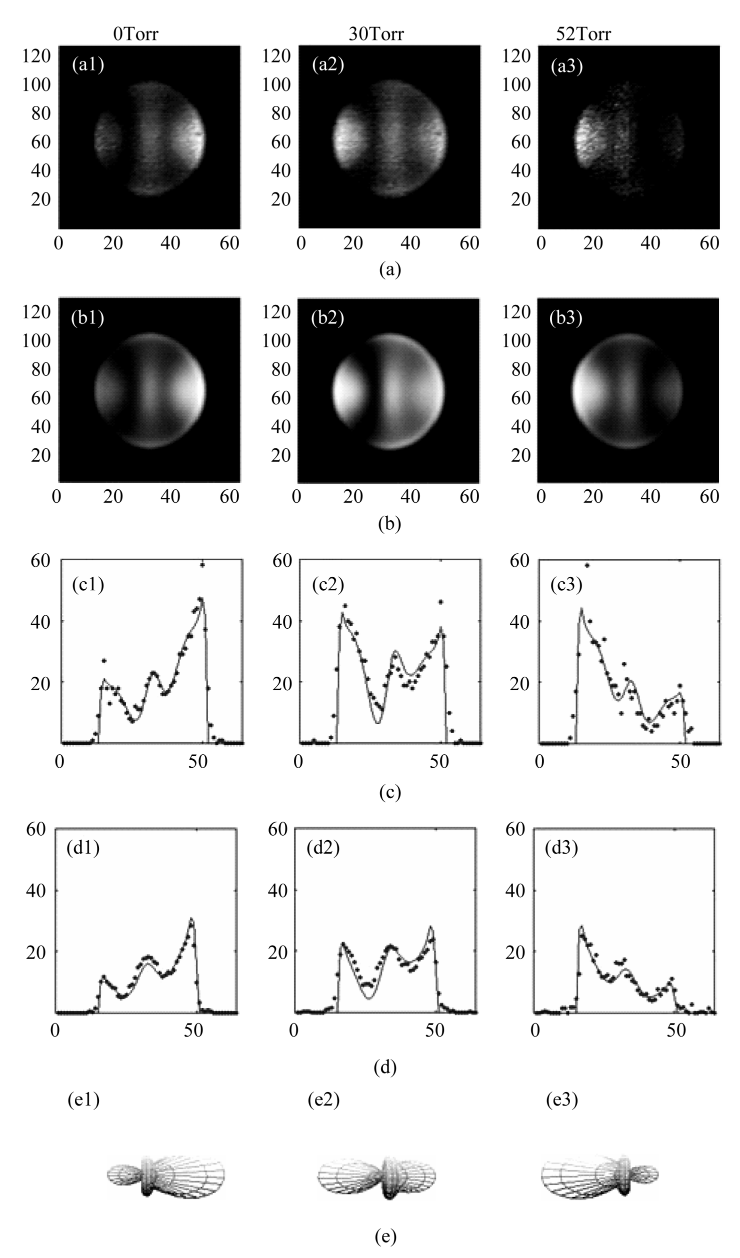


图 5.5.4　氮气气压分别为 0Torr,30Torr 和 52Torr,水平偏振的双色激光激发的铷原子光电子角分布影像

(a) 是微通道板荧光屏上呈现的影像;(b) 是根据实验条件计算绘制的影像;(c) 和(d) 分别是影像(a)中第 64 和 81 行数据点与最佳拟合曲线(实线);(e)是对应的三个绘制的角分布

图 5.5.5 是两光束平行偏振的情况下所得到的氮气气压与光电子出射波 p 波

和 d 波之间总相位差 δ_{pd} 的关系，直线是实验得到的 12 个数据点的最佳拟合. 获得不同气压下的总相位差的方法与 5.4.3 节描述的相同. 由图也可看出 2π 相位差对应于～102Torr 氮气气压的改变.

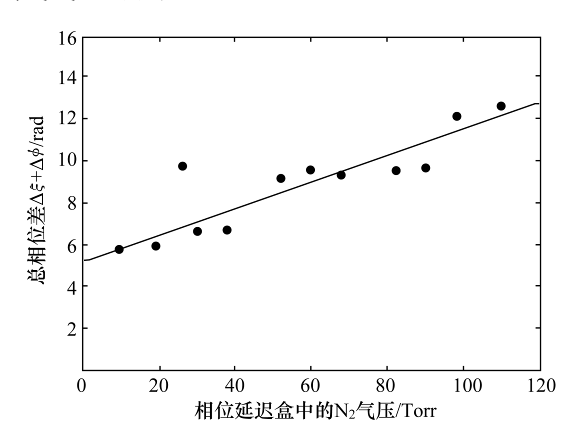


图 5.5.5　相位延迟盒中的 N_2 气压与 p 波和 d 波之间总相位差 $\delta_{pd}=\Delta\xi+\Delta\phi$ 的关系

12 个点是获得 12 个影像的数据，直线是数据点的最佳拟合，反映了气压与相位的线性关系

前面我们说明了使用第二块 BBO 将可见光转换成倍频紫外光，然后测量两紫外光束之间的干涉信号随气压的变化就可以得到光学相位差. 如 5.3.2 节一开始就说明的，可见光通过 BBO 晶体后，倍频紫外光的偏振面旋转了 90°. 因此在两光场垂直偏振的情况，可见光经过第二块 BBO 后产生的紫外光与第一束紫外光都是水平偏振，获得两束紫外光的干涉信号不太困难，也就可以获得光学相位差. 但在相互平行偏振的两光束的情况下，可见光在通过第二块 BBO 后所转换的紫外光与第一束紫外光偏振面相互垂直. 实验发现获得相互垂直偏振的两束光的稳定干涉信号非常困难，因此在平行偏振的两光束激发的情况下，未能测到两光束的干涉信号，得不到对应气压的光学相位，从而也就没能通过平行偏振的双色激光场的光电离获得 p 波和 d 波的相位差.

参 考 文 献

[1] Chen C(陈策)，Yin Y Y(印义言)，et al. Phys. Rev. Lett.，1990，64：507

[2] Zhu L C(朱朗池)，Kleiman V，Li X N，et al. Science，1995，270：77

[3] Kleiman V，Zhu L C(朱朗池)，Li X，et al. J. Chem. Phys.，1995，102：5863

[4] Bebb H B，Gold A. Phys. Rev.，1966，143：1

[5] Wang Z M(汪正民)，Elliott D S. Phys. Rev. Lett.，2001，87：173001

[6] Wentzel G. Z. Phys.，1927，41：828；Cooper J，Zare R N. J. Chem. Phys.，1968，48：942

[7] Potvliege R M，Smith P H G. J. Phys. B，1991，24：L641

[8] Lorenzen C J，Niemax K. Phisica Scripta，1983，27：300

[9] Wang Z M(汪正民)，Elliott D S. Phys. Rev. Lett.，2000，84：3795；Phys. Rev. A，2000，62：053404

第 6 章　原子的速度选择光激发光谱

通过激光选择原子速度的激发可以有效地消除多普勒效应对光谱线展宽的影响. 本章讨论基于这种速度选择激发的无多普勒展宽高分辨激光光谱学的几种方法,包括基本原理与实验,同时讨论如饱和吸收、多能级跃迁交叉共振等相关现象.

借助于光谱的研究,人们可以得到原子分子的能级结构、能级寿命、电子的组态乃至反应动力学等多方面物质结构的信息. 早期的光谱学方法,由于光源的强度低,单色性差,光谱仪分辨本领以及谱线的多普勒展宽等问题严重地限制了其应用与发展. 激光的发明,特别是可调谐激光器和超短脉冲激光器的出现,促使一些新的光谱学技术相继问世,使得光谱学研究发生了革命性的变化. 这些技术的成效之一就是有效地消除了谱线的多普勒展宽,显著地提高了光谱分辨率. 相关的方法主要是无多普勒饱和吸收光谱技术、偏振光谱及双光子光谱技术. 激光原子吸收光谱已经比常规的光谱学方法提高了很多,但激光原子吸收光谱存在多普勒增宽,光谱分辨率仍然受到限制. 本章将介绍多普勒效应引起的光谱线增宽的基本概念和机制,以及消除多普勒展宽的几种高分辨激光光谱技术. 由这些方法所得到的光谱线的精细程度远超过激光原子吸收光谱,几乎达到原子光谱线的自然宽度.

6.1　光谱线的宽度

6.1.1　光谱线的自然宽度

在讨论多普勒展宽之前,先说明一下谱线的自然宽度. 在原子跃迁过程中,即使在最佳的观测条件下,光谱线也不是绝对单色的. 需指出的是,在讨论自然宽度时,假定原子相对于观察者是静止的. 如果有一频率正好等于原子某一本征跃迁频率 ω_0 的光子被原子吸收由基态跃迁到某一激发态,当再回到基态时所发出的光子频率也为 ω_0. 现在假设入射光频率并不正好是 ω_0,而是非常接近 ω_0 的另一个频率 ω,那么原子是否会吸收并发射频率为 ω 的光子呢? 实验证明是肯定的. 当把光的频率从稍小于 ω_0 的频率开始慢慢增加到 $\omega=\omega_0$ 时,所探测到的信号具有一定宽度,并出现一个明显的极大值. 这就是说,激发态的能级具有有限宽度. 正是因为能级的有限宽度 ΔE 使得吸收或发射光谱具有有限频带宽度

$$\Delta\omega=\frac{\Delta E}{\hbar}$$

这一宽度是原子的内禀性质所决定的. 原子在激发态并不立刻回到基态,而是要经

过一定的时间周期才回到基态，这就是前面提到过的衰变过程，这个时间称为激发态平均寿命 τ(或衰减时间). 能级的宽度 ΔE 与激发态寿命 τ 之间的关系遵守测不准原理

$$\tau\Delta E=\hbar$$

其物理意义是，激发态的平均寿命表示了能量的不确定性. 这就有了另一个关系式

$$\Delta\omega=\frac{1}{\tau}$$

也就是说激发态寿命与吸收或发射光的频带宽度成反比. 原子吸收或发射可见光时典型的激发态寿命为 $\tau\approx10^{-8}$s，相应的频带宽度为 $\Delta\omega\approx10^{8}$rad/s 或 $\Delta\nu\approx1.6\times10^{7}\mathrm{s}^{-1}$，即可见光区谱线的自然宽度约为 16MHz，这相当于波长宽度 $\Delta\lambda\approx5\times10^{-5}$Å(取可见光中心波长 5500Å). 可以看一个具体的例子，钠原子 D_1 线($\lambda=5891$Å)对应于 $3S_{1/2}$基态与激发态 $3P_{3/2}$ 能级间的跃迁，其 $3P_{3/2}$ 能级寿命 $\tau=1.6\times10^{-8}\mathrm{s}=16$ns，即谱线的频带宽度为

$$\Delta\nu=\frac{10^9}{16\times2\pi}=10^7\mathrm{s}^{-1}=10\mathrm{MHz}$$

可以用经典模型来研究处在激发态的原子自发发射的光谱分布，如将原子电子体系看成作阻尼振荡的谐振子，因为阻尼振荡的振幅随时间以指数衰减，而使辐射能量衰减. 在时间上也并不是严格周期性的，所辐射出的光形成一个频谱. 由此模型可以导出光谱线的归一化强度分布呈洛伦兹线型(属于均匀展宽线型)：

$$g_{\mathrm{L}}(\omega)=\frac{1}{\pi}\cdot\frac{\gamma/2}{(\omega-\omega_0)^2+(\gamma/2)^2}\tag{6.1.1}$$

式中，γ 为阻尼(衰减)系数，等于激发态平均寿命的倒数，即 $\gamma=1/\tau$；ω_0 为辐射的中心频率，其半宽(半最大值处的全宽)为 $\Delta\omega_{\mathrm{L}}=\gamma$.

现在顺便定性地解释一下另一种谱线增宽机制，即碰撞加宽(或称压力加宽). 原子之间的碰撞缩短了原子在激发态的寿命，使能级宽度增加，从而使谱线进一步增宽. 但在低气压的情况下，碰撞增宽远小于多普勒增宽(下面就要讨论). 另外，粗略地说，多普勒加宽为自然宽度的 100 倍左右. 第 3 章中的图 3.4.15(a)和图 3.4.16(a)分别是钐原子两个不同跃迁的原子吸收光谱曲线，两吸收峰间隔(波数)分别为 0.055cm^{-1}和 0.05cm^{-1}. 吸收峰的半宽约为 0.035cm^{-1}，即频带宽度为 $\Delta\nu=0.035\times3\times10^{10}=1.05\times10^{9}=1.05$(GHz)，是钠原子 $3P_{3/2}$能级自然宽度的 105 倍. 再看本章 6.3 节图 6.3.2，上方曲线是未消除多普勒展宽的钐原子常规原子吸收光谱曲线，下方是消多普勒展宽的超精细谱线. 由于实验是在低气压下运转的，碰撞增宽效应可以忽略. 由此可以看到，在高分辨激光光谱研究中主要是要消除多普勒增宽的影响.

6.1.2　光谱线的多普勒展宽

1. 单频辐射谱线展宽

现在讨论光谱线的多普勒展宽的机制.假定热运动的原子发射的光,在原子参考坐标系内的频率为 ω_0(上面所说的本征跃迁频率).在实验室坐标系内的观察者所看到的光的频率(即仪器所测得的频率)有一个频率漂移.因原子热运动的速度是非相对论的,即 $\upsilon \ll c$,所测得的频率 ω 可由非相对论多普勒频移公式

$$\omega_{\pm}=\omega_0\left(1\pm\frac{\upsilon}{c}\right) \tag{6.1.2}$$

表示.式中,+号表示原子运动速度 $\boldsymbol{\upsilon}$ 的分量 υ 指向观察者,频率增加(谱线蓝移);−号表示原子离开观察者运动,频率减小(谱线红移).增加和减小的量的绝对值为 $|\delta\omega|=|\omega-\omega_0|=\frac{\upsilon}{c}\omega_0$.因此观察者所看到的光的频率包含 $\omega<\omega_0$,$\omega=\omega_0$,以及 $\omega>\omega_0$,频率 ω 与速度 υ 一一对应.因此总的效果是观察到以频率 ω_0 为中心,频带宽度为 $\Delta\omega$ 的增宽了的光谱线.现在我们来确定这一宽度.

如用 $N(\upsilon)$ 表示原子密度作为速度分量 υ 的分布函数,$N(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon$ 表示在速度分量 $\upsilon\sim\upsilon+\mathrm{d}\upsilon$ 区间内的原子数密度.对应的频率分布为 $N(\omega)$,在微分频率区间 $\mathrm{d}\omega$ 内的原子数密度为 $N(\omega)\mathrm{d}\omega$.根据频率和速度的一一对应关系,有

$$N(\omega)\mathrm{d}\omega=N(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon$$

或

$$N(\omega)\mathrm{d}\omega=N(\upsilon)\frac{\mathrm{d}\upsilon}{\mathrm{d}\omega}\mathrm{d}\omega$$

式中,$\upsilon=c\left(\frac{\omega}{\omega_0}-1\right)$就是原子朝向观察者运动的速度,即式(6.1.2)中频率增高(+号)的部分.因$\frac{\mathrm{d}\upsilon}{\mathrm{d}\omega}=\frac{c}{\omega_0}$,上式可写成

$$N(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{c}{\omega_0}N\left[c\left(\frac{\omega}{\omega_0}-1\right)\right]\mathrm{d}\omega$$

原子热运动速度遵从麦克斯韦分布(这里 υ 是一维)

$$N(\upsilon)=\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2kT}\right)$$

式中,m 为原子质量;T 为热力学温度;k 为玻尔兹曼常数.因此我们有

$$N(\omega)\mathrm{d}\omega=\left(\frac{c}{\omega_0}\right)\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left(-\frac{mc^2\left(\frac{\omega}{\omega_0}-1\right)^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\omega \tag{6.1.3a}$$

式(6.1.3a)简化后可写成

$$N(\omega)=\sqrt{\frac{mc^2}{2\pi kT\omega_0^2}}\exp\left(-\frac{mc^2(\omega-\omega_0)^2}{2kT\omega_0^2}\right) \tag{6.1.3b}$$

立即可以看到这是标准偏差为 $\sigma=\sqrt{\frac{kT}{mc^2}}\omega_0$ 的高斯分布,其半宽(半最大全宽)为

$$\Delta\omega_D=\sqrt{\frac{8kT\ln 2}{mc^2}}\omega_0 \tag{6.1.4a}$$

可以用气体普适常数 R 和摩尔质量 M 表示成更便于计算的形式

$$\Delta\omega_D=\sqrt{\frac{8RT\ln 2}{Mc^2}}\omega_0 \tag{6.1.4b}$$

可简化成

$$\Delta\nu_D=7.163\times10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}}\nu_0 \tag{6.1.4c}$$

式中,ν_0 为辐射(或吸收)光的中心频率. 或用波数差表示为

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)=7.163\times10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}}\left(\frac{1}{\lambda_0}\right) \tag{6.1.4d}$$

式中,λ_0 为辐射(或吸收)光的中心波长.

将多普勒宽度(6.1.4a)代入式(6.1.3b),可写成高斯线型函数 $g_G(\omega)$

$$g_G(\omega)=\left(\frac{4\ln 2}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{\Delta\omega_D}\exp\left(-4\ln 2\left(\frac{\omega-\omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2\right) \tag{6.1.5}$$

光谱线的多普勒展宽光强表达式可以表示为

$$I(\omega)=I_0\exp\left(-4\ln 2\left(\frac{\omega-\omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2\right) \tag{6.1.6}$$

2. 吸收谱线的展宽

上面我们讨论的是原子发射光的谱线的多普勒展宽,对于原子吸收光的情形是相同的. 只不过为了下面讨论的方便及符号的统一,式(6.1.2)要写成

$$\omega_a=\omega\left(1\pm\frac{\upsilon}{c}\right) \tag{6.1.7}$$

式中,ω 是光源(如激光)频率;ω_a 是在原子静止坐标系中观察到的光频率(以下称原子的表观频率). 当 υ 与光的传播方向相反时(即原子向光源方向运动),表观频率升高,取+号;当二者方向相同时,表观频率降低,取-号. 在做激光原子吸收光谱实验时,要连续调谐激光的频率寻找吸收峰. 当光源频率 ω 调到样品原子某一跃迁频率 ω_0 时,即出现一个吸收峰,这条吸收谱线将产生多普勒增宽,其原因是,当光的频率调谐到 $\omega=\omega_0$ 时,那些 $\upsilon=0$ 的原子(即垂直于光束方向运动的原子群)

吸收了 $\omega=\omega_0$ 的光子. 而对于频率接近 ω_0 的光，则被表观频率 $\omega_a=\omega_0$ 的原子群吸收. 这时式(6.1.7)应写为

$$\omega_0=\omega\left(1\pm\frac{v}{c}\right)$$

对应的速度分量 v 为

$$\pm v=c\left(\frac{\omega_0}{\omega}-1\right)=\frac{\omega_0-\omega}{k} \tag{6.1.8a}$$

式中，$k=\dfrac{2\pi}{\lambda}=\dfrac{\omega}{c}$，为光波的波矢模量；正负号表示波矢与原子速度分量 v 的相对方向. 根据上面讨论的表观频率与速度的关系，去掉正负号，式(6.1.8a)可写成

$$v=\frac{\omega-\omega_0}{k} \tag{6.1.8b}$$

其意义概括如下：

$\omega<\omega_0$，$v<0$，v 与 k 反向，即 v 与光束传播方向相反，表观频率 $\omega_a>\omega$；

$\omega=\omega_0$，$v=0$，原子垂直于光束运动，表观频率等于光频，$\omega_a=\omega$；

$\omega>\omega_0$，$v>0$，v 与 k 同向，即 v 与光束传播方向相同，表观频率 $\omega_a<\omega$.

虽然这些频率偏离了本征跃迁频率 ω_0，但在原子静止坐标系内对应于不同速度的各原子群中所有原子“看到”的光的频率都是 ω_0. 因此，在一定宽度范围内的光都会被原子吸收. 这就是光谱线多普勒展宽的原因. 以单束激光通过样品的激光原子吸收光谱线的多普勒展宽可参见图 6.3.2 上方曲线.

3. 考虑自然线宽的谱线展宽

这里需要指出的是，上面推导的多普勒展宽的宽度没有考虑自然线宽，只是针对单一频率 ω_0 来讨论的. 更仔细地考虑后会看到，多普勒效应展宽的线型并不是纯高斯线型，原因是，由于能级的有限宽度，对应于中心频率 ω_0 满足式(6.1.8)速度条件的并不只是单一的一群原子，而是在自然线宽内每一个邻近的频率(上面讨论的频率 ω 的三个区间)都对应一群符合式(6.1.8)条件的原子，而原子自然展宽是洛伦兹线型，所以探测到的谱线轮廓实际上是洛伦兹轮廓和高斯轮廓的叠加，可以通过计算由洛伦兹线型和高斯线型的卷积得到. 叠加后的轮廓比纯多普勒轮廓稍宽，被称为沃伊特(Voigt)线型(图 6.1.1)，有时就粗略地说是多普勒轮廓.

6.1.3　均匀展宽与非均匀展宽——谱线线型

多普勒效应引起的吸收或发射谱线展宽属于非均匀展宽，这是由于频率失谐，原子的吸收或发射谱线频率取决于单个原子的速度，如式(6.1.8)所说明的，ω_0 是

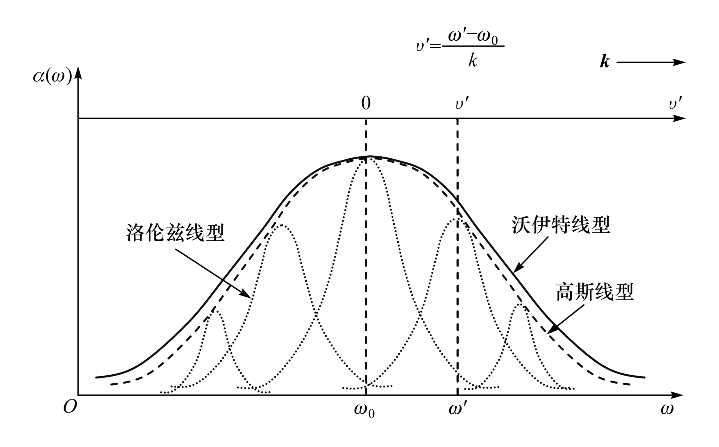


图 6.1.1　沃伊特线型是洛伦兹线型和高斯线型的卷积

原子跃迁本征频率(此处为常量),光频 ω 与原子速度 υ 形成一一对应关系.气体粒子的速度分布为高斯分布,所以因原子速度产生的多普勒展宽也呈高斯分布(指单一频率的展宽),而激发态能级的自发衰变引起的辐射展宽,即上述自然宽度,对同一个体系中的所有原子都是相同的,因此属于均匀展宽,是洛伦兹线型.如上所述,考虑到每个原子自然线宽的贡献,总的谱线展宽是洛伦兹线型和高斯线型的卷积,即沃伊特线型.另外,碰撞展宽也属于均匀展宽机制.

为了比较,我们根据洛伦兹线型公式(6.1.1)和高斯线型公式(6.1.5)按相同半最大宽度 $\Delta\omega$ 将两曲线绘于图 6.1.2.由图可见,随着 $|\omega|$ 的增加,洛伦兹线型曲线两翼比高斯曲线较慢地趋向于零,因此其归一化的曲线峰值低于高斯曲线约 32%.高斯线型的峰值是洛伦兹线型峰值的 $\sqrt{\pi\ln 2}=1.476$ 倍.

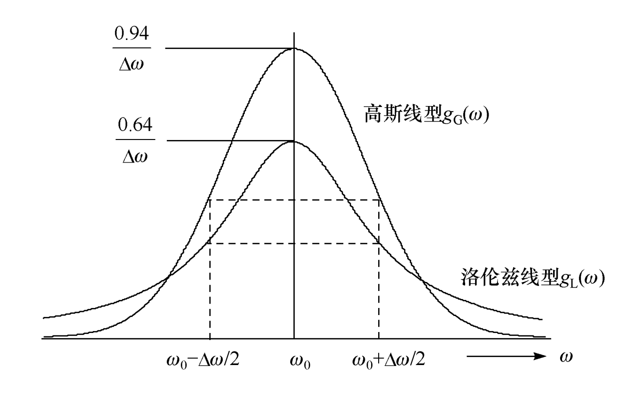


图 6.1.2　洛伦兹线型 $g_L(\omega)$ 与高斯线型 $g_G(\omega)$ 比较

两曲线半宽相等,$\Delta\omega_L=\Delta\omega_G=\Delta\omega$,高斯线型的峰值是洛伦兹线型峰值的 $\sqrt{\pi\ln 2}=1.476$ 倍

谱线的线型不仅是谱线展宽的数学描述,而且说明了原子跃迁的相对概率.

$g(\omega)\mathrm{d}\omega$表示在频率间隔 $\omega \sim \omega+\mathrm{d}\omega$ 的自发辐射的概率，或原子从低能态$|1\rangle$的吸收几率，也表示自高能态$|2\rangle$的受激发射的几率. 如上面讨论的洛伦兹线型函数 $g_{\mathrm{L}}(\omega)\mathrm{d}\omega$ 与自发辐射的几率相关，而高斯线型函数 $g_{\mathrm{G}}(\omega)\mathrm{d}\omega$ 则与吸收几率或与受激发射几率相关. 因此，如果 $g(\omega)$是归一化的线型函数，应在全部频率范围内积分等于1，即

$$\int_0^\infty g(\omega)\mathrm{d}\omega = 1 \tag{6.1.9}$$

虽然积分限是 $0\to\infty$，实际上不论是吸收还是发射，主要贡献是在一个狭窄的频率区间. 由式(6.1.9)可求出归一化的线型函数的具体形式. 式(6.1.1)的 $g_{\mathrm{L}}(\omega)$已经是归一化的洛伦兹线型函数.

6.2　饱和吸收现象

6.2.1　饱和吸收凹陷

现在我们进一步考虑多普勒效应对光的吸收所产生的一些现象. 假定有一连续宽广频谱的光束通过某种原子气体，对透射光分光后可能发现一些吸收谱线，这些谱线的轮廓就是由多普勒线型(如上所述，严格地说是沃伊特线型，以下同)所确定的，这就是常规原子吸收光谱法. 现在我们用高单色性的强激光作为光源，将激光通过样品气体. 假定激光频率 ω 在样品原子本征跃迁频率 ω_0 附近并在多普勒宽度以内，由上面的讨论知道，强光束被满足上述速度条件的一群原子吸收后使得在低能态上的大量原子被激发到高能态，原子密度的速度分布 $N_i(\upsilon)$在这个频率点出现最小值，常称为“烧孔”，或伯尼特孔(Bennet hole)，而在高能态在这一点则出现一个密度分布最大值凸峰，称为伯尼特峰. 这些原子被激发处于饱和状态后，也就是说样品的吸收系数下降了. 在多普勒展宽吸收轮廓线上对应的频率处出现一个凹陷. 但是，由于凹陷的位置随着频率的改变而移动，如果对通过样品的激光频率在多普勒展宽轮廓线内连续改变，总的吸收曲线就是饱和吸收轮廓，测量到的仍然是沃伊特线轮廓，看不到任何凹陷，如图 6.2.1(b)虚线所示，这就是饱和吸收现象. 在这种情况下的饱和吸收系数 $\alpha_{\mathrm{s}}(\omega)$随频率的变化关系为[1]

$$\alpha_{\mathrm{s}}(\omega)=\frac{\alpha^0(\omega_0)}{\sqrt{1+S_0}}\exp\left(-\left(\frac{\omega-\omega_0}{0.6\Delta\omega_{\mathrm{D}}}\right)^2\right) \tag{6.2.1}$$

式中，$\alpha^0(\omega_0)$为多普勒线型中心频率处的非饱和吸收系数；$\Delta\omega_{\mathrm{D}}$ 为多普勒宽度①；S_0 为中心频率 ω_0 时的饱和参数，即 $S_0=S(\omega_0)$，所代表的物理意义是泵浦速率与弛豫速率之比. 图 6.2.1 给出了固定激光频率下产生的凸峰与烧孔以及饱和与非饱

① 系数 $0.6=1/\sqrt{4\ln 2}$，来自式(6.1.5)或式(6.1.6).

和吸收系数随频率变化的曲线. 饱和吸收系数 $\alpha_s(\omega)$ 比非饱和吸收系数 $\alpha^0(\omega)$ 下降了一个因子 $\frac{1}{\sqrt{1+S_0}}$，即

$$\alpha_s(\omega)=\frac{\alpha^0(\omega)}{\sqrt{1+S_0}}$$

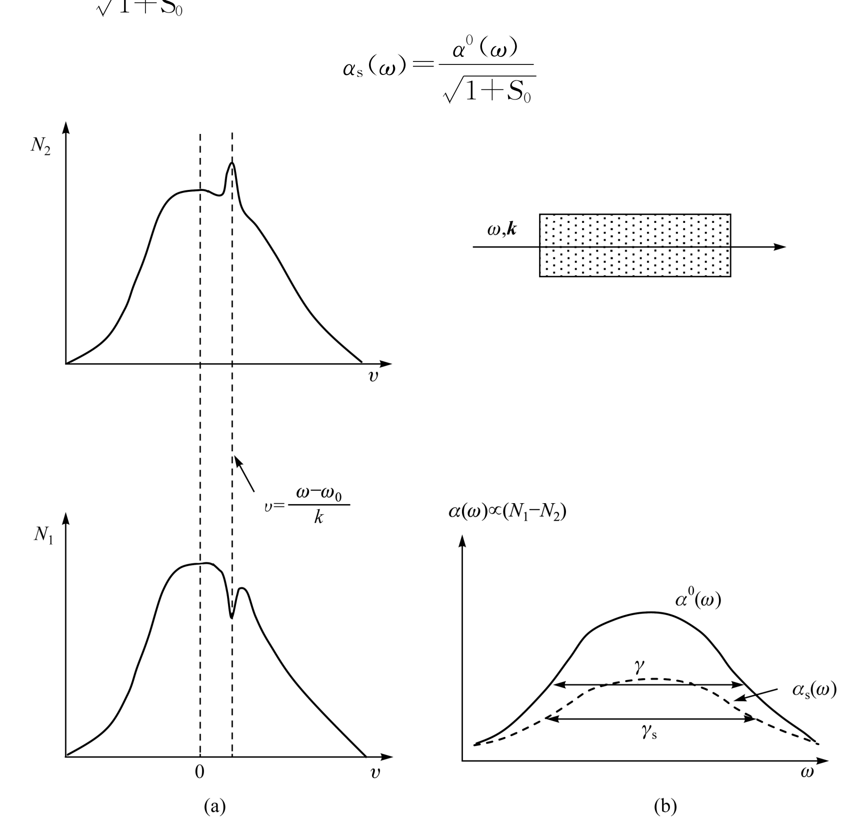


图 6.2.1　多普勒展宽跃迁中的速度选择饱和吸收现象

(a) 上下能级粒子数密度随速度变化关系曲线上的凸峰与烧孔；(b) 饱和与非饱和吸收系数随频率变化的曲线. 由于凹陷的位置随着频率的改变而移动而探测不到凹陷

6.2.2　探测凹陷的几种实验方案

如要在吸收曲线上记录到凹陷，必须要用两束激光通过样品：一束强的饱和光束（也称泵浦光束）和一个弱的探测光束. 对两束光的安排，我们讨论下面的几种情形.

1. 饱和光束与探测光束同方向

两光束以微小夹角接近同一方向通过样品（图 6.2.2，方向向右）. 假定强饱和光束的频率 ω_1 固定在 $\omega_1=\omega'>\omega_0$ 某一频率点，探测光束的频率 ω_2 在 ω_0 两侧连续调谐扫描. 由上面的讨论我们知道，与饱和光束同向（方向向右），速度 υ 满足方

程(6.1.7)的原子群吸收了饱和光束频率为 ω' 的光子而达到饱和状态，当探测光束频率 ω_2 扫过这一点时，因吸收饱和而使透射光强度明显增加，即吸收明显减弱. 因此所记录的吸收曲线在 ω' 处出现一个上面所描述的凹陷(图 6.2.2(b)). 其饱和吸收系数随频率的变化关系为

$$\alpha_s(\omega_1,\omega_2)=\alpha^0(\omega_2)\left[1-\frac{S_0}{\sqrt{1+S_0}}\frac{(\gamma/2)^2}{(\omega_2-\omega')^2+(\Gamma_s/2)^2}\right] \tag{6.2.2}$$

式中，函数变量 ω'，ω_2 分别为饱和光束和探测光束的频率(固定 $\omega_1=\omega'$，连续改变 ω_2)；γ 为弱探测光波非饱和均匀吸收宽度，这实际上就是如前面提到的原子体系的自然宽度；Γ_s 是凹陷的半宽

$$\Gamma_s=\gamma+\gamma_s=\gamma(1+\sqrt{1+S_0})$$

等于由强饱和光束泵浦产生的饱和凹陷 γ_s 与弱探测光束均匀吸收宽度 γ 之和. 由式(6.2.2)可以看到，式中第二项为饱和吸收项，当 $\omega_2\gg\omega'$ 或 $\omega_2\ll\omega'$，即探测光束的频率远离饱和光束的频率时，式中第二项趋向于 0，此时 $\alpha_s(\omega_1,\omega_2)=\alpha^0(\omega_2)$，这表明频率越过饱和凹陷进入非饱和吸收的均匀吸收轮廓线. 当 $\omega_2=\omega'$ 时，式中第二项达到最大值，饱和吸收系数达到最小值. 由式(6.2.2)经简单运算可知凹陷的深度为

$$\begin{aligned}\Delta\alpha(\omega')&=\alpha^0(\omega')-\alpha_s(\omega')\\&=\alpha^0(\omega')\frac{S_0}{\sqrt{(1+S_0)}1+\sqrt{(1+S_0)}}\\&\approx\frac{S_0}{2}\alpha^0(\omega')\quad(S_0\ll1)\end{aligned}$$

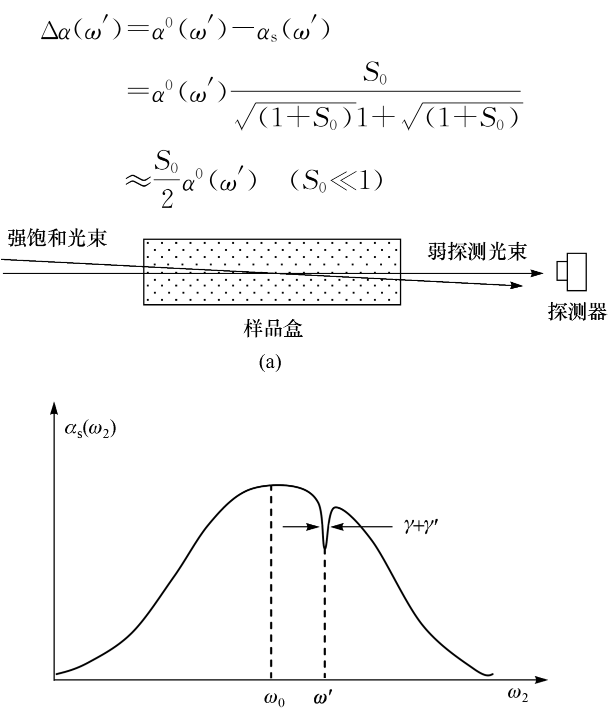


图 6.2.2　强饱和光束与弱探测光束接近同向通过样品气体时吸收曲线上探测到的饱和凹陷

综上所述,原子密度的速度分布出现烧孔并在吸收曲线上产生凹陷的现象是原子热运动的多普勒效应和强泵浦光饱和吸收的结果. 但如果要探测到凹陷,必须要用两束光通过原子样品. 如果两束光以相反方向通过样品,只能在吸收线中心出现凹陷,关于这一点下面要说明. 还要指出的是,假定激发态的能级宽度不是有限的,也就是说自然线宽为 0,也不会产生凹陷. 这也不难理解,并可从式(6.2.2),设 $\gamma=0$,看出. 当然这一假设是不成立的,只是为说明这也是产生凹陷的一个条件.

刚刚讨论的是两光束非同轴而相交的情况. 这种安排的缺点是共同作用的原子区域小,信号弱. 如同轴或夹角太小,探测信号会受到饱和光的干扰. 还有就是两光束有夹角,共同作用的原子群有一个增大的速度区间(即增大的频率区间)使这些原子速度满足式(6.1.8)的饱和吸收的条件,从而使谱线有所增宽,被称为非平行增宽.

下面要讨论的是探测光束和饱和光束同轴而反向通过样品盒的两种情形.

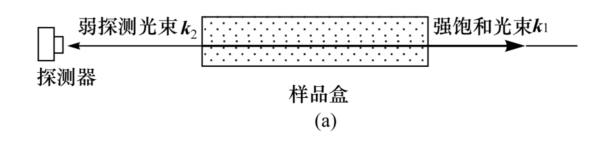
2. 两光束同轴反向

1) 饱和光束频率固定

两光束以相同的路径但方向相反地通过样品(图 6.2.3(a)). 假定强饱和光束的频率还是固定在 $\omega_1>\omega_0$ 某一频率点 ω',仍然是速度 υ 满足方程(6.1.8)的原子群(υ 与 k 同向)吸收了饱和光束频率为 ω'的光子而达到饱和状态. 低能级原子密度的速度分布在这一速度 υ 的对应点 $\upsilon=\upsilon'$处出现一个烧孔(图 6.2.3(b)中右翼的凹陷). 注意图中所示的强饱和光束还是向右传播,因为 υ 的方向与光传播方向相同才会使原子的表观频率降低. 所以还是速度 υ 指向右方,满足方程(6.1.7)的原子群吸收泵浦光被激发. 而探测光束因传播方向向左,当调谐频率进入 $\omega>\omega_0$ 的区域时,能够被探测光束激发的原子群的原子速度分量 υ 是指向左方的,这是与饱和光束相互作用不同的原子群. 饱和光束的吸收作用对探测光束没有影响,即使当频率调到 ω'时也探测不到凹陷(图 6.2.3(c)右翼对应点 ω'无凹陷).

同样的光路安排,但饱和光束的频率固定在 $\omega_1<\omega_0$ 某一频率点 ω'',因饱和光束的作用,在原子密度的速度分布曲线的左翼出现一个烧孔. 按照同样的分析方法可知,探测光束吸收曲线上的对应点 ω''处也无凹陷出现(图 6.2.3(c)).

这里所说明的是饱和光束频率分别固定在 ω'和 ω''两点的情形. 图 6.2.3(b)和(c)中的中心凹陷下面要说明.



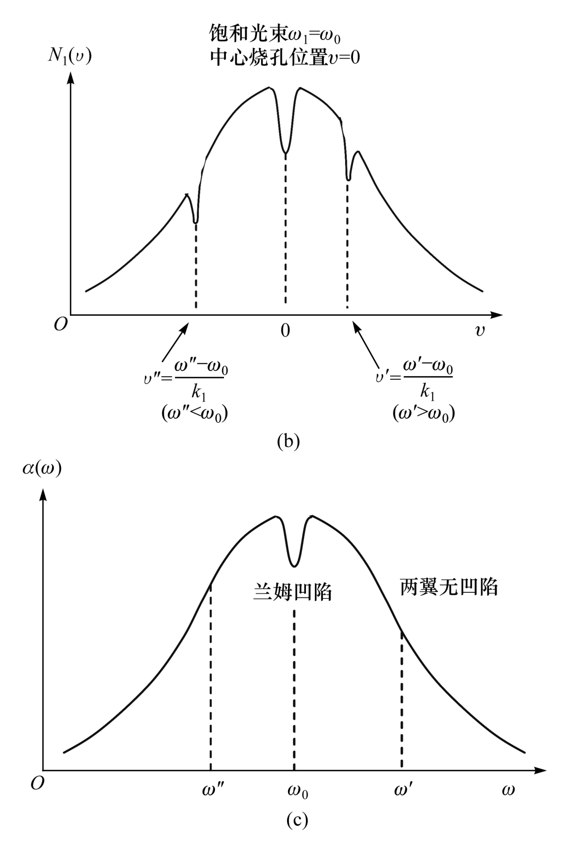


图 6.2.3 (a) 强饱和光束与弱探测光束同轴反向通过样品气体示意图；(b) 饱和光束通过样品气体时在原子体系低能态上粒子数速度分布曲线上形成的烧孔；(c) 探测光束反向通过样品气体时在饱和吸收曲线上可探测到一个中心凹陷(兰姆凹陷)，但两翼无凹陷

2）两光束频率同步调谐

从上面的讨论可知，饱和光束频率固定时，在 $\omega<\omega_0$ 或 $\omega>\omega_0$ 频率区吸收曲线上都探测不到凹陷. 现在我们要说明，如果两光束还是路径相同方向相反，但这时两光束的频率同步调谐，通常是使用同一台可调谐激光器作为光源. 这时在激光频率调到 $\omega=\omega_0$ 时，吸收曲线上会探测到一个中心凹陷(图 6.2.3(c)). 这种安排就是我们要讨论的几种消多普勒光谱技术所需要的，下面详细讨论.

6.3 饱和吸收光谱

如上所述,无多普勒饱和吸收光谱技术就是把可调谐激光器的输出光分成两束:一束强的饱和光束和另一束弱的探测光束以相同的路径但方向相反地通过样品(图 6.2.3(a)).因两光束来自同一光源,频率调谐是同步的.上面已经讨论,当激光频率 ω 在样品原子某一跃迁频率 ω_0 两边连续调谐时,速度 υ 满足条件(6.1.8)的原子群将吸收这些频率的光.当激光被调谐到任一频率 ω 时,假定速度 υ 满足方程(6.1.8)的原子群吸收了饱和光束中的光子,而探测光束,因传播方向相反,则被满足方程(6.1.8)的另一原子群所吸收.在这种情况下,饱和光束的作用对探测光束被原子吸收没有任何影响.按照上面的讨论,当激光频率从稍小于 ω_0 连续调谐到稍大于 ω_0 时,吸收系数与频率的关系曲线的两侧探测不到凹陷(图 6.2.3(b)),所得到的信号是探测光束被这些原子吸收而衰减后具有多普勒展宽的透射光强度.但有一个特殊的频率点,即当频率调到 $\omega=\omega_0$ 时,两束光都与 $\upsilon=0$的同一原子群(即原子运动方向垂直于光束)相互作用.强饱和光束被这群原子吸收后而使原子的激发处于饱和状态,使得在低能态上的原子大大减少,因吸收系数 $\alpha(\omega)\propto(N_1-N_2)$,所以低能级上粒子数 N_1 减少,探测光束的吸收系数随之减小.在吸收系数与频率的关系曲线的中心出现一个相对深的凹陷,常称兰姆凹陷(Lamb dip)(图 6.2.3(c)),因此饱和吸收光谱也称兰姆凹陷光谱.如果探测光束光强远小于饱和光束光强,且饱和参数 $S_0\ll 1$,饱和吸收系数 $\alpha_s(\omega)$ 随频率的变化关系为[1]

$$\alpha_s(\omega)=\alpha^0(\omega)\left[1-\frac{S_0}{2}\frac{(\gamma_s/2)^2}{(\omega-\omega_0)^2+(\Gamma_s^*/2)^2}\right] \tag{6.3.1}$$

上式成立的条件是,γ_s 为弱探测光波饱和吸收宽度,$\Gamma_s^*=(\gamma+\gamma_s)/2$.

如果饱和光束足够强,所探测到的就是一个接近入射探测光强的光信号.整个扫描所记录的吸收随频率变化曲线是在多普勒展宽吸收曲线背景上的狭窄的尖峰.现在介绍一个探测稀土元素的饱和光谱实验,图 6.3.1 是实验装置方框图,所使用的激光光源为氩离子激光泵浦的单频可调谐环形染料激光器 CR699-21.样品在高温热管炉中加热成气体,染料激光器输出的连续激光由分束板分成三束:透射光束作为泵浦光经过一声光调制器进入高温热管炉,分束板前表面反射光束(反射 8%)作为探测光束与泵浦光反方向进入热管炉,后表面反射光进入波长计以监视激光频率.输出信号经锁相放大器进入计算机存储、打印.

图 6.3.2 是铥(Tm)原子基态 $4f^{13}6s^{2\,2}F^0_{7/2}(J=7/2)$ 到激发态 $4f^{13}6s6p(7/2,1)_{7/2}(J=7/2)$ 跃迁(对应于波长 597.29nm(0～16742.22cm^{-1}))超精细结构的吸收光谱.上方曲线取自图 3.4.16(a),是由激光原子吸收光谱所获得的吸收曲线

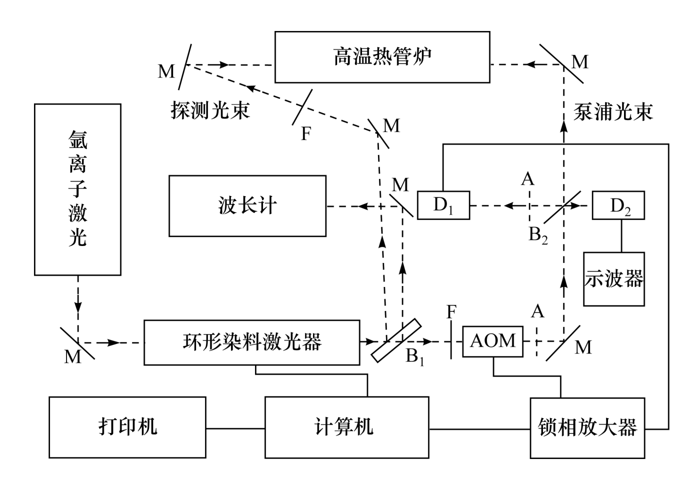


图 6.3.1　饱和光谱实验装置方框图[2]

虚线-光束路径；M-反射镜；F-中性滤光片；B1、B2-分束板；A-光阑；D1、D2-光电管；AOM-声光调制器

(为了与饱和光谱信号曲线比较，只截取对应频率段)；下方曲线是上述饱和光谱实验所得到的饱和吸收曲线，与上方曲线两个吸收峰对应的两个尖峰正是饱和吸收共振峰. 由此可见，饱和光谱技术消除了多普勒展宽效应，得到的测试光束信号宽度大大压窄，几乎达到谱线的自然宽度，光谱分辨率大大提高. 为了提高信噪比，并去掉多普勒展宽背景信号，连续饱和光束在通过原子气体之前用一声光调制器调制到 89kHz. 探测光由一锁相放大器进行放大和同步检测.

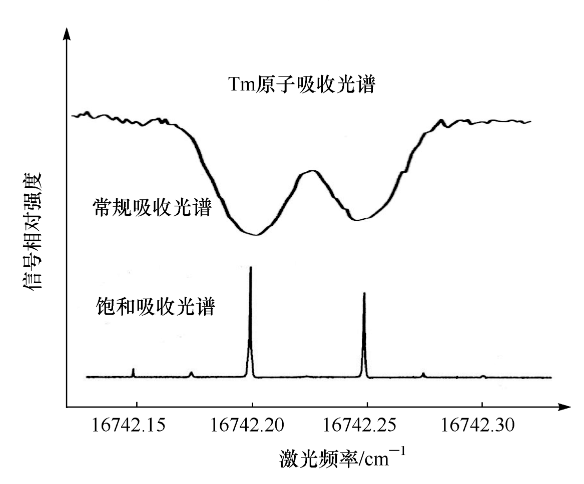


图 6.3.2　铥(Tm)原子 0～16742.22cm^{-1}跃迁的常规原子吸收光谱和饱和光谱比较[2,3]

两个主峰对应于基态和激发态 $4f^{13}6s6p(7/2,1)_{7/2}$($J=7/2$)超精细分裂能级间的两个较强的跃迁(参见能级图 3.4.18). 由此可见，饱和光谱给出的测试光束信号的宽度极为狭窄，消除了多普勒效应引起的谱线展宽，光谱分辨率大大提高

顺便说明，常规吸收光谱的吸收峰向下，是因为样品吸收最大时测得的透射光强最小；而饱和光谱技术因使用了两束激光，当样品吸收了泵浦光而达到饱和（或接近饱和）状态时，探测光无吸收（或吸收很小）的透过，探测到的光强增大，所以吸收峰向上.

6.4　多能级跃迁交叉共振

上面是基于两能级原子系统来讨论饱和吸收现象的，而实际上常会遇到包含多能级跃迁的情况. 这些额外能级所产生的效应无法用两能级模型的饱和吸收机制作出解释，最常见的就是交叉共振饱和吸收现象. 假如两个相邻能级（如一对简并能级）的频率间隔在多普勒宽度之内，当两个相反传播的光束通过样品时，从一个公共能级到这对能级的两个跃迁，除了在这两个能级的对应频率点出现饱和信号峰之外，在其中点频率处还会出现另一个共振峰，此峰就是交叉共振饱和吸收峰，如图 6.4.1(c)中间的一个峰. 现在我们讨论该峰出现的原因.

6.4.1　交叉共振现象及起因

假如能级$|1\rangle$至能级$|2\rangle$和$|3\rangle$的两个本征频率分别为ω_{12}和ω_{13}，仍然使用图 6.2.3(a)所示的泵浦光和探测光同轴反向进入样品盒的光路. 如上所述，当光频扫过ω_{12}和ω_{13}时，如 6.2.2 节所述，出现两个正常的饱和吸收峰，即图 6.4.1(c)两边的峰. 当频率调谐到两个能级的中点$\omega_x=(\omega_{12}+\omega_{13})/2$时，与泵浦光束同方向的速度分量

$$\upsilon=\frac{\omega_x-\omega_{12}}{k_1} \tag{6.4.1}$$

对应于表观频率ω_{12}，速度为υ的原子群吸收泵浦光产生$|1\rangle\to|2\rangle$跃迁，使低能级$|1\rangle$上的粒子数的减少$-\Delta N_1$（即出现一个烧孔）可被探测光$|1\rangle\to|3\rangle$的跃迁探测到. 就是说，对探测光表观频率为ω_{13}，速度等于$\upsilon=(\omega_x-\omega_{13})/k_2$（等于式(6.4.1)的$\upsilon$）的同一原子群产生$|1\rangle\to|3\rangle$的跃迁，因吸收饱和，这群原子对探测光吸收降低而出现一个信号峰（图 6.4.1(c)）. 正是因为能级$|1\rangle\to|2\rangle$的共振跃迁影响到$|1\rangle\to|3\rangle$的跃迁，所以称为交叉共振峰. 反过来的情况也一样，即泵浦光激发$|1\rangle\to|3\rangle$的跃迁影响到探测光激发原子$|1\rangle\to|2\rangle$的跃迁，这对应于相反速度的另一原子群. 两个跃迁都绘在图 6.4.1(b)中. 右边的跃迁对应于图 6.4.1(a)描绘的情况.

概括地说就是，当激光频率扫描到一对邻近能级（如超精细分裂）的频率中点时，速度分量与泵浦光同向（反向）且具有适合速度条件的原子感受到的光频正好与频率低（高）的跃迁共振，同时这些原子又受到反向传播的探测光的激发，正好与频率高（低）的那对跃迁共振. 两对跃迁对应于同一个初态，因此在泵浦光抽运下，

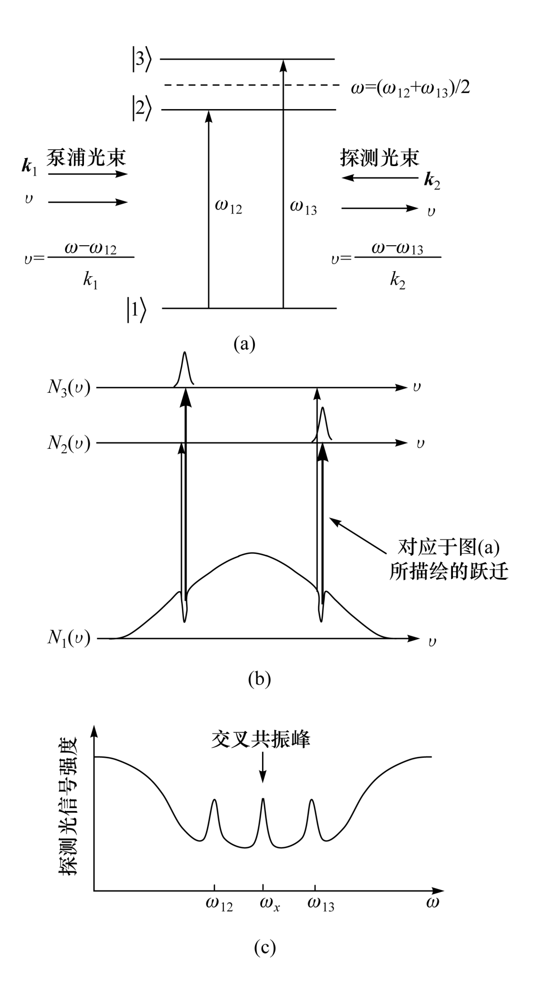


图 6.4.1　饱和吸收交叉共振峰的形成

(a) 速度分量与泵浦光同向且具有适合速度 υ 的原子感受到的光频正好与频率低的跃迁 $|1\rangle\to|2\rangle$ 共振，同时这些原子又受到反向传播的探测光的激发，正好与频率高的 $|1\rangle\to|3\rangle$ 跃迁共振；(b) 因两对跃迁对应于同一个低能态 $|1\rangle$，在泵浦光(粗箭头)抽运下，低能态原子减少(右侧烧孔)，使得对来自反方向探测光(细箭头)的吸收减小，透射信号增强，出现交叉共振峰；(c) 中间是饱和吸收交叉共振峰，两边的峰对应于 ω_{12} 和 ω_{13} 的正常饱和吸收峰

初态原子减少，使得对来自反方向探测光的吸收减小，透射信号增强，从而出现交叉共振峰.

上面讨论的是低能级为公共能级的情况. 如果公共能级是高能级，也会出现交叉共振现象，但这种情况下的共振峰是倒过来的，也就是说探测光吸收增强，透射光强减弱. 现作一简单说明. 图 6.4.2 是公共能级为高能级 $|3\rangle$ 的饱和吸收跃迁和粒子数分布示意图. 能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 至能级 $|3\rangle$ 的两个跃迁频率仍然分别为 ω_{13} 和

ω_{23}，泵浦光和探测光同轴反向进入样品盒，方向如图中所示. 当激光频率调谐到频率 $\omega_x=(\omega_{13}+\omega_{23})/2$ 时，速度分量 υ' 向右并满足多普勒频移条件（$\Delta\omega=(\omega_{12}-\omega_{23})/2$）的原子群吸收泵浦光产生 $|2\rangle\rightarrow|3\rangle$ 跃迁，同时吸收反向传播的探测光激发 $|1\rangle\rightarrow|3\rangle$ 跃迁. 这一过程对应于图 6.4.2(b) 所示的一粗一细两个跃迁箭头. 激发到公共能级 $|3\rangle$ 的原子增加 ΔN_3（凸峰），同时衰减到能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$，使能级 $|1\rangle$ 的原子数增加（凸峰）（图中能级 $|2\rangle$ 上对应的速度点绘出烧孔是因为泵浦光强远大于探测光，从能级 $|2\rangle$ 抽运到上能级的原子大于回落到能级 $|2\rangle$ 的原子），这就使探测光激发的 $|1\rangle\rightarrow|3\rangle$ 的跃迁吸收增加，所以接收的透射信号减小，出现倒过来的吸收峰.

图 6.4.2(b) 中左边的两个跃迁箭头表示向左方运动的另一群原子对交叉共振峰的贡献. 这群原子吸收向右方传播的泵浦光产生 $|1\rangle\rightarrow|3\rangle$ 跃迁，也同时吸收向左方传播的探测光激发 $|2\rangle\rightarrow|3\rangle$ 跃迁. 同样，处于激发态 $|3\rangle$ 的原子衰减到能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$，使探测光激发的 $|2\rangle\rightarrow|3\rangle$ 的跃迁吸收增加，因此这群原子对共振峰的产生做出另一半的贡献.

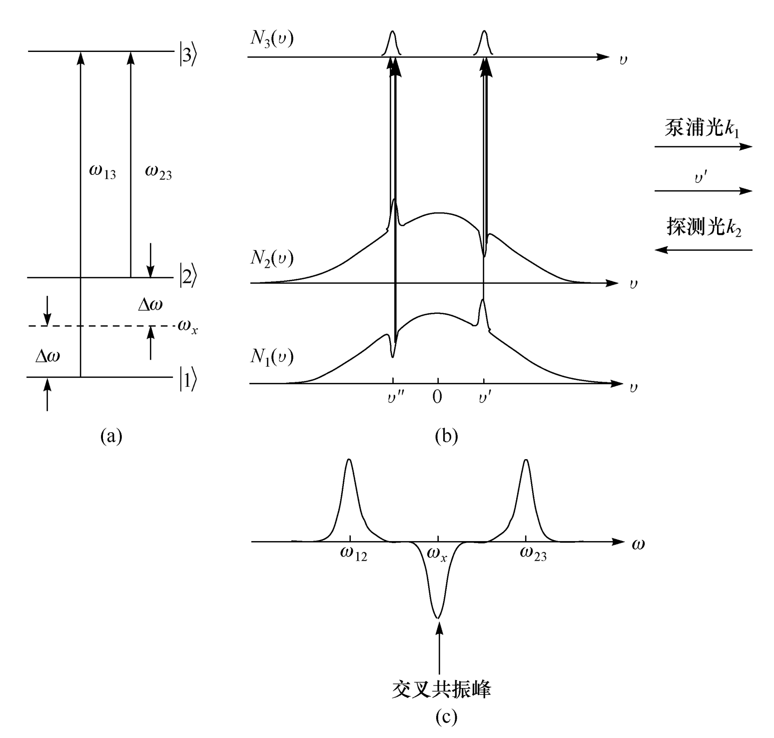


图 6.4.2　公共能级为高能级 $|3\rangle$ 的饱和吸收跃迁和粒子数分布示意图

对应于速度分量 υ' 和 υ'' 的跃迁分别表示速度分量向右和向左的原子群对交叉共振峰的贡献. (c) 为探测光信号，两边的峰对应于 ω_{12} 和 ω_{23} 的正常饱和吸收峰. $\omega_x=(\omega_{13}+\omega_{23})/2$，$\Delta\omega=(\omega_{13}-\omega_{23})/2$，$\upsilon'=(\omega_x-\omega_{23})/k_1$，$\upsilon''=-\upsilon'$

6.4.2　正反交叉共振的两个实验

下面介绍两个包含正反交叉共振峰的实验结果.

图 6.4.3 是氘原子巴尔末 α 线的饱和吸收谱[4]. 上图是对应的能级跃迁,下图的饱和吸收谱中,与 6 个跃迁用虚线连接以示对应关系. 实际上按照跃迁选择定律应有 7 对精细能级的跃迁,$2P_{1/2}\to 3S_{1/2}$ 的跃迁信号很弱,被交叉共振峰覆盖. 这里的交叉共振峰是由公共下能级 $2S_{1/2}$ 的两对跃迁 $2S_{1/2}\to 3P_{1/2}$ 和 $2S_{1/2}\to 3P_{3/2}$ 产生的. 如上所述,低能级为公共能级的情况下,共振峰是向上的. 顺便说明,这是早期应用饱和光谱的一个成功实验,其目的是精确测量里德伯常量. 所得到的数值是 $R=10973731.43(10)\mathrm{m}^{-1}$,这一结果将当时(1974 年以前)的精度提高 10 倍①,并测得 $3P_{3/2}$ 和 $3D_{3/2}$ 精细能级间的兰姆位移为 5.3MHz,与理论预期值相符.

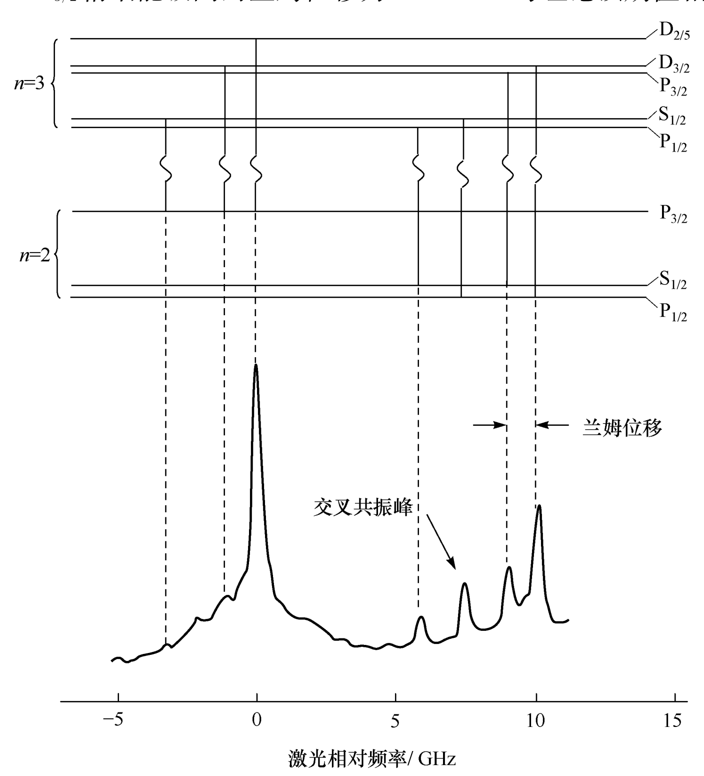


图 6.4.3　氘原子相关能级图和巴尔末 α 线的饱和吸收光谱[4]

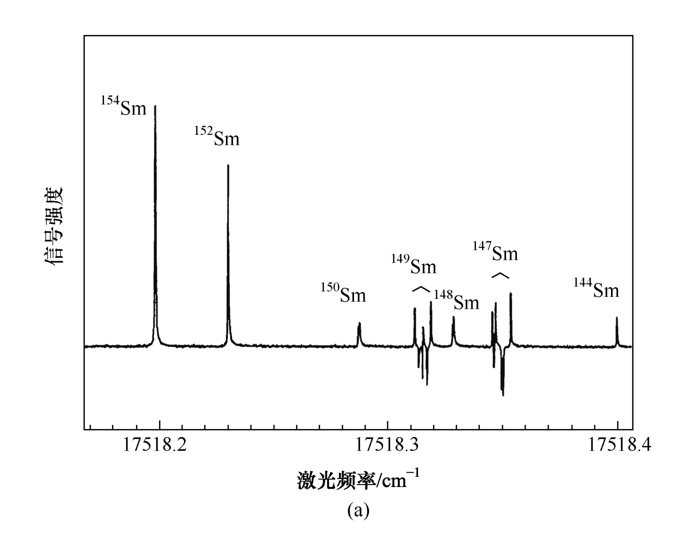
交叉共振峰是由公共下能级 $2S_{1/2}$ 的两对跃迁 $2S_{1/2}\to 3P_{1/2}$ 和 $2S_{1/2}\to 3P_{3/2}$ 的产生的. 共有 7 对精细能级跃迁,其中 $2P_{1/2}\to 3S_{1/2}$ 的跃迁信号很弱,被交叉共振峰覆盖

① 根据美国国家标准技术研究所(NIST)发布的科学技术数据委员会(CODATA)2014 年的数据,里德伯常数为 $10973731.568508(65)\mathrm{m}^{-1}$(见附录 G)

我们要说明的另一个例子是钐(Sm)的饱和吸收光谱.钐有7种同位素,列于表6.4.1.图6.4.4所示的是钐在570.83nm处的饱和吸收光谱,可以清楚地分辨出7种同位素.两种奇原子量同位素^{147}Sm和^{149}Sm的核自旋为7/2,在其光谱中探测到超精细分裂,并出现几个反向饱和吸收交叉共振峰.图6.4.4(b)是^{147}Sm在17518.35cm^{-1}频率附近的3个正常饱和吸收峰和3个反向交叉共振峰.共振峰1是由a、b峰对应的跃迁产生的,共振峰2和3分别由a、c和b、c两对峰对应的两对跃迁产生.这些谱线的宽度为5～6MHz.实验装置如图6.3.1所示,泵浦光功率为4mW,探测光功率为2mW.因^{152}Sm含量最大,为避免信号饱和,泵浦光和探测光功率分别降低到1.2mW和0.6mW.

表6.4.1　钐(Sm)的天然丰度和同位素核自旋

质量数	天然丰度/%	核自旋
154	22.7	0
152	26.7	0
150	7.4	3/2
149	13.3	7/2
148	11.3	0
147	15.0	7/2
144	3.1	0



(a)

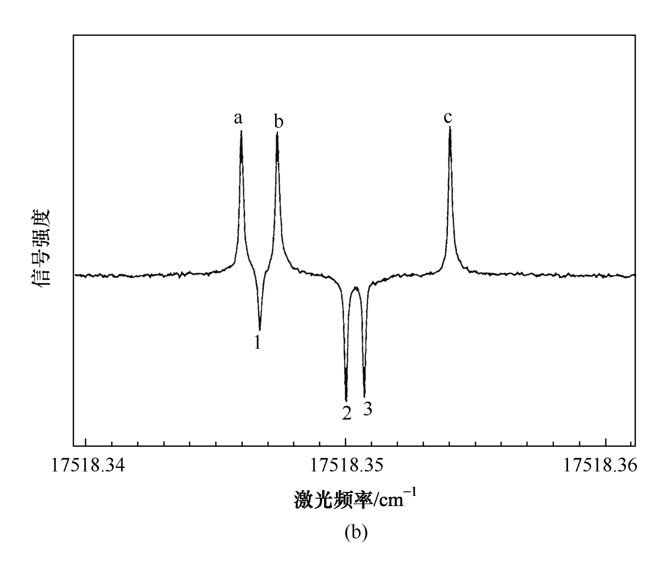


图 6.4.4　钐(Sm)的饱和吸收光谱中的交叉共振峰[2]

(a) 570.83nm 处的饱和吸收光谱，可以清楚地分辨出 7 种同位素以及^{147}Sm 和^{149}Sm 两种奇原子量同位素的超精细分裂，可以看到几个反向饱和吸收交叉共振峰.(b) ^{147}Sm 在 17518.35cm^{-1}频率附近的超精细分裂正常饱和吸收峰和 3 个反向交叉共振峰.交叉共振峰 1 是由 a、b 峰对应的跃迁产生的，共振峰 2 和 3 分别由 a、c 和 b、c 两对峰对应的两对跃迁产生

6.5　偏 振 光 谱

高分辨激光光谱学的另一种方法是无多普勒偏振光谱技术，这是在饱和光谱技术的基础上，通过测量光的偏振态的变化来完成光谱测量的，比测量强度的变化灵敏度明显地提高.在无多普勒偏振光谱技术中，一束线偏振激光束也被分成两束，以接近相同的路径方向相反地通过样品.如图 6.5.1 所示，强泵浦光束 I_1 通过

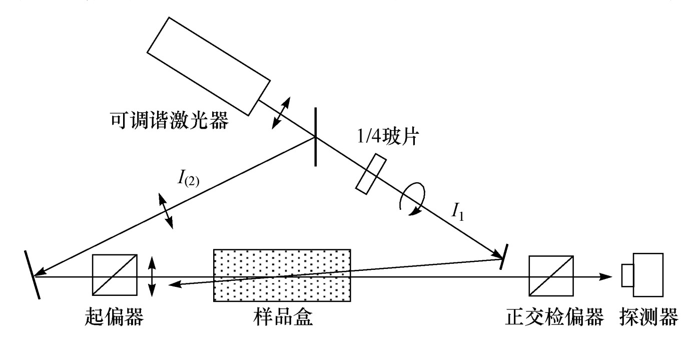


图 6.5.1　无多普勒展宽偏振光谱实验装置示意图

一 1/4 波片变成圆偏振光再进入样品盒. 弱探测光束 I_2 在通过样品盒前后各放置一个起偏器和正交的检偏器. 因原子样品是各向同性的，在没有饱和光束时，通过检偏器的光强最小可达到 $10^{-8}I_2$，所以电探测器接收到的探测光信号非常小. 但在有饱和光束作用时，情形就不同了.

当激光频率被调到某一原子跃迁频率 $\omega=\omega_0$ 时，原子吸收饱和光产生 $|j_1,m_1\rangle\to|j_2,m_2\rangle$ 跃迁. 量子数 m 是角动量量子数 j 在一特殊方向的投影，这里的“特殊”方向就是光束传播方向. 要满足跃迁选择定律，必须 $\Delta m=0,+1,-1$，分别对应于线偏振光(π)，右旋(σ^+)和左旋偏振光(σ^-)的诱导. 这在第 1 章涉及不同偏振态激光原子多光子电离过程时也有类似的描述. 这意味着，不同偏振态的饱和光会激发不同 m 子能级的跃迁，这就使得在 m 能级上的粒子数分布不均匀，相当于不同角动量矢量 $\boldsymbol{j}$ 在方向上的各向异性分布，这就引起介质的双折射与二向色性，而使探测光的偏振态发生改变.

现在具体讨论饱和光束的影响. 假定饱和光是右旋偏振(σ^+)的，由于右旋偏振光的作用，对应于跃迁 $\Delta m=+1$ 的 m_1 子能级部分或全部倒空，倒空的程度取决于饱和光强度 I_1，$|j_1,m_1\rangle\to|j_2,m_2\rangle$ 跃迁的吸收截面，以及弛豫速率. 由上面的讨论知道，如果激光频率 ω 调谐到以原子跃迁本征频率为中心的自然宽度以内，即 $\omega=\omega_0\pm\gamma$(此时 $\upsilon=0\pm\Delta\upsilon=0\pm\gamma/k$)时，两束光都与相同的原子群相互作用，但在吸收了右旋圆偏振饱和光的这部分原子对该右旋圆偏振光的吸收处于饱和状态. 我们知道，线偏振光可以看成等振幅的左旋与右旋圆偏振光的合成(见 8.4.1 节). 来自相反方向的线偏振光，对相反旋转分量的左旋圆偏振光(σ^-)的吸收比饱和光束相同旋转方向的右旋圆偏振分量要大得多. 图 6.5.2 中用虚线箭头表示右旋圆偏振分量吸收减弱. 换句话说，就是诱导各向异性使得样品介质对探测光束的两个圆偏振分量吸收系数都产生影响，其吸收系数的改变分别为 $\Delta\alpha^+$ 与 $\Delta\alpha^-$，其差值 $\Delta\alpha=\Delta\alpha^+-\Delta\alpha^-$ 表示介质出现圆二向色性，即对不同旋转方向的圆(或椭圆)偏振光具有不同吸收系数的现象. 这样，通过样品盒的探测光束两个圆偏振分量的光强度不同使其变成了椭圆偏振光. 另外，诱导各向异性还会导致样品介质产生双折射效应，对圆偏振的两个分量折射率的不同($\Delta n=\Delta n^+-\Delta n^-$)，使得两光波分量在通过样品介质时产生相位差从而椭圆面旋转一角度(见 8.4.1 节). 在正交检偏器后可探测到光强信号，只要偏振态改变很小，所探测到的光场复振幅可由下式表示[5]：

$$E=E_0\left[\theta+\frac{\omega}{c}(\Delta n^+-\Delta n^-)\frac{L}{2}-\mathrm{i}(\Delta\alpha^+-\Delta\alpha^-)\frac{L}{4}\right]$$

式中，E_0 为入射探测光光场振幅；θ 为检偏器偏离正交位置的一个微小角度；L 为两光束重合吸收区长度. 如果检偏器在绝对正交位置. 在弱饱和吸收的情况下，σ^+ 和 σ^- 两个分量的折射率和吸收系数很小，即 $\Delta n\ll1$，$\Delta\alpha\ll1$ 时，透过检偏器的光

强为[6]

$$I_t = I_0\left[\xi + \theta^2 + b^2 + \frac{\theta\omega L}{c}\Delta n + \frac{1}{2}b\Delta\alpha L + \left(\frac{L}{4}\right)^2(\Delta\alpha)^2 + \left(\frac{\omega L}{2c}\right)^2(\Delta n)^2\right] \tag{6.5.1}$$

式中，I_0 为探测光入射光强；ξ 为消光比（$10^{-6}\sim10^{-8}$）；b 为吸收盒两窗口玻璃由于气压等原因引起的额外的双折射参数（$b\ll1$）. 吸收系数的改变 $\Delta\alpha$ 是由于在速度区间 $\Delta v=0\pm\gamma/k$ 的原子同时与饱和光束和探测光束相互作用. 因此，$\Delta\alpha(\omega)$ 的线型类似于饱和光束的情况，呈洛伦兹线型

$$\Delta\alpha(\omega) = \frac{\Delta\alpha_0}{1+x^2} \tag{6.5.2}$$

式中，$x=\dfrac{\omega-\Omega}{\gamma/2}$；$\Delta\alpha_0$ 为在中心频率 $\omega=\omega_0$ 处的 $\Delta\alpha$ 值.

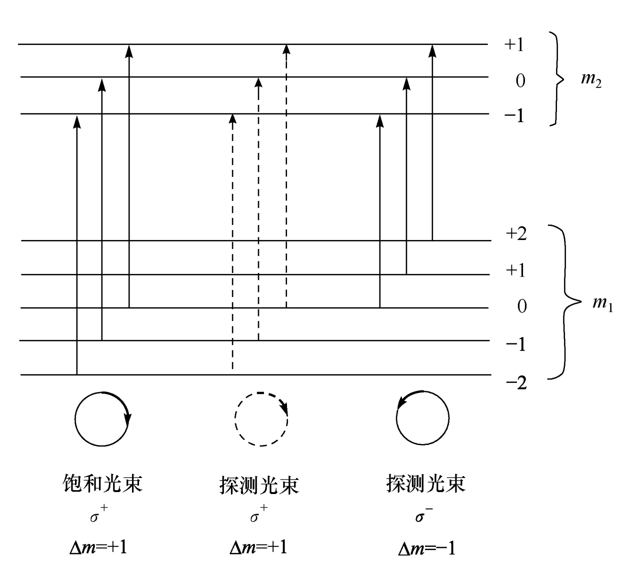


图 6.5.2　线偏振光可以分解成等振幅的左旋（σ^-）与右旋圆偏振光（σ^+）
饱和光束右旋圆偏振光 σ^+ 诱导 $\Delta m=+1$ 的跃迁，造成 m_1 能级上的粒子数分布不均匀，
使样品变成各向异性，探测光束左右旋圆偏振分量吸收系数及折射率发生改变

由吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和折射率 $n(\omega)$ 之间的 Kramers-Kronig 色散关系式可以得到

$$\Delta n(\omega) = \frac{c\Delta\alpha_0}{\omega}\frac{x}{1+x^2} \tag{6.5.3}$$

将式(6.5.2)和式(6.5.3)代入式(6.5.1)，得到探测信号的线型

$$I_t = I_0\left[\xi + \theta^2 + b^2 + \theta\Delta\alpha_0 L\,\frac{x}{1+x^2} + \frac{1}{2}b\Delta\alpha_0 L\,\frac{1}{1+x^2}\right.$$

$$+\left(\frac{1}{4}\Delta\alpha_0 L\right)^2\left(\frac{1}{1+x^2}\right)^2+\left(\frac{1}{2}\Delta\alpha_0 L\right)^2\left(\frac{x}{1+x^2}\right)^2\Big] \tag{6.5.4}$$

一般情况，$\Delta\alpha_0 L\ll 1$，因含有$(\Delta\alpha_0 L)^2$，最后两项可忽略不计.式(6.5.4)简化成

$$I_t=I_0\left(\xi+\theta^2+b^2+\theta\Delta\alpha_0 L\frac{x}{1+x^2}+\frac{1}{2}b\Delta\alpha_0 L\frac{1}{1+x^2}\right) \tag{6.5.5}$$

式中，前三项 $\xi+\theta^2+b^2$ 是与频率无关的恒定的背景信号；后两项描述偏振信号的线型.当 $\theta\neq 0$ 时出现色散型信号(第四项)；当 $\theta=0$ 时，色散项为0，这时最后一项起主导作用，信号轮廓呈洛伦兹线型.

图6.5.3是根据式(6.5.5)第四和五项中的$\frac{x}{1+x^2}$和$\frac{1}{1+x^2}$绘出的色散线型和洛伦兹线型曲线.在实验上得到的偏振信号的一个实际例子如图6.5.4[3]所示.是碘分子(I_2)在17288.0058cm^{-1}处振转跃迁偏振光谱的超精细结构.图6.5.4(a)曲线是两偏振器正交时($\theta=0$)测得的信号，为洛伦兹线型；图6.5.4(b)曲线是两偏振器少许偏离正交的情形($\theta\neq 0$)，为色散线型.激光光源为氩离子激光泵浦的单频可调谐环形染料激光器，实验样品为7cm长的样品盒内室温下的碘蒸气，泵浦光束被调制到93kHz，探测光由一锁相放大器进行放大和同步检测，由一光电倍增管接收探测光束信号(图6.3.1).另外，色散型信号可用于激光稳频.

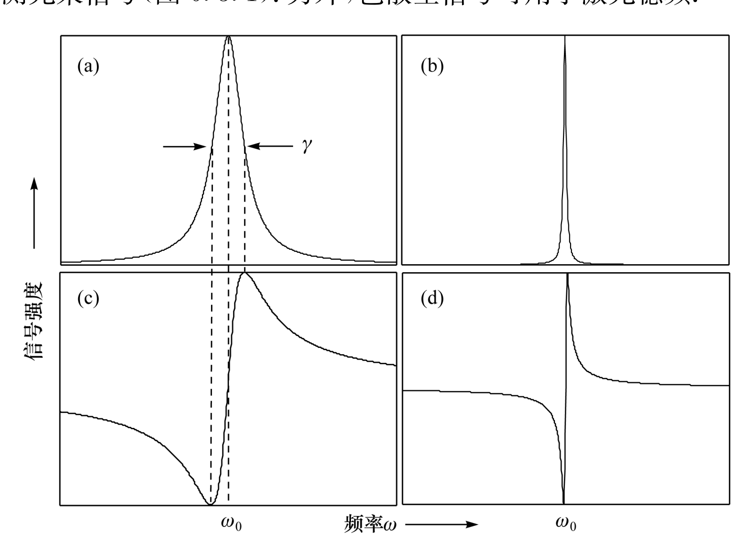


图6.5.3　偏振光谱信号线型

(a)和(b)$1/(1+x^2)$，洛伦兹线型；(c)和(d)$x/(1+x^2)$，色散线型

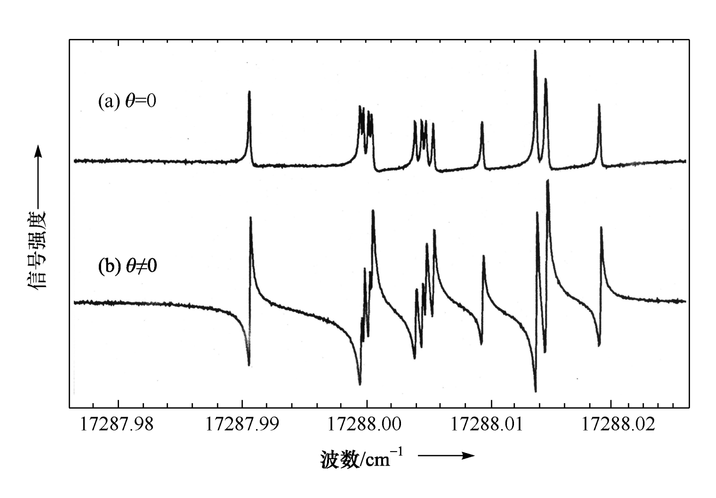


图 6.5.4　碘分子(I_2)在 17288.0058cm^{-1}处振转跃迁偏振光谱的超精细结构[3]

(a) 检偏器与起偏器正交,洛伦兹线型曲线;(b) 检偏器与起偏器稍微偏离正交方向,色散型曲线

综上所述,饱和光束的作用引起样品介质的双折射与二向色性,使探测光的偏振态发生改变.所接收到的信号强弱反映了原子吸收探测光束与饱和光束相反旋转分量的圆偏振光的程度,这相当于诱导双折射使得线偏振光偏振面旋转一个微小的角度.这一效应颇像法拉第磁光效应,但法拉第效应是由于磁场的作用.这里没有磁场,而是饱和光束与样品中在速度区间

$$\upsilon+\Delta\upsilon=\frac{\omega-\omega_0}{k}\pm\frac{\gamma}{k} \tag{6.5.6}$$

的原子群相互作用产生的,$\Delta\upsilon$ 由均匀线宽 $\Delta\omega=\gamma$ 确定.这种技术同样消除了多普勒展宽效应的影响,而灵敏度和信噪比都有所提高.

上面讨论的是饱和光束为圆偏振波的情况.如饱和光束为线偏振光也可获得洛伦兹线型的偏振信号,但要与探测光束偏振方向成 45°夹角.

饱和光谱与偏振光谱技术的要点是,如果激光束的频率稍偏离于原子跃迁的频率,则饱和光束和探测光束便分别与不同的原子群发生相互作用.只有当光的频率恰好被调到原子跃迁频率 ω_0 为中心的自然线宽 γ 以内时,两光束才和同一原子群发生相互作用.因此多普勒效应被完全消除而使测试到的光信号的宽度变得很窄.

6.6　双光子吸收光谱

高分辨激光光谱学中还有一种消除光谱线多普勒增宽的巧妙方法,即双光子吸收光谱技术,其方法是将入射到样品盒的光束由反射镜沿着原路径反射回去,由

此产生沿着相同路径向向相反方向传播的两束光，实验装置示意图如图 6.6.1 所示. 双光子吸收的概率与功率密度的平方成正比，故用一透镜聚焦入射光束，一球面反射镜聚焦反射光束. 光隔离器是防止反射光反馈到激光器，光电探测器接收来自样品原子通过双光子吸收而辐射的荧光.

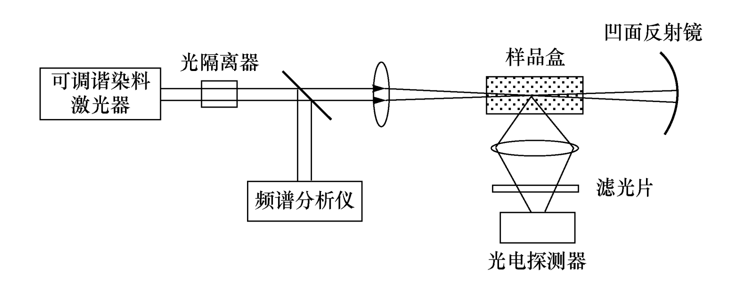


图 6.6.1　无多普勒展宽双光子光谱实验装置示意图

与上述两种方法不同的是两束光的强度接近相等. 其基本思想是，如果把激光的频率调到接近原子跃迁频率的一半时，光束中的每一个原子会同时从传播方向相反的两个光束中各吸收一个光子而实现双光子跃迁. 具有某一速度在任意方向运动的原子对相反方向传播的光束，其多普勒频移量相等但方向相反(原子运动方向与光束平行时平移量最大，垂直时无多普勒频移). 因此两表观频率之和为常数，这就避免了多普勒展宽效应. 另外，如激光频率与共振频率的一半相差较大，即 $2(\omega-\omega_0/2)>\gamma/2$，因偏离共振频率太远，原子也不可能从单方向光束中吸收两个光子产生跃迁而产生多普勒展宽.

现在具体讨论这种双光子吸收是如何消除多普勒展宽效应的. 将激光频率 ω 在气体原子某一本征跃迁频率 ω_0 的一半，即 $\omega_0/2$ 两边连续调谐，并假定入射光束向右传播，运动速度在光束方向(水平)的分量 υ 向右的原子，在原子坐标系中的表观频率为 $\omega_+=\omega(1-\upsilon/c)$(图 6.6.2)；而对于向左传播的光束，其表观频率则为 $\omega_-=\omega(1+\upsilon/c)$. 当激光频率 ω 被调谐到等于 $\omega_0/2$，来自两束光的两个光子能量之和

$$\begin{aligned}\hbar(\omega_++\omega_-)&=\hbar\left[\omega\left(1+\frac{\upsilon}{c}\right)+\omega\left(1-\frac{\upsilon}{c}\right)\right]\\&=2\hbar\omega=\hbar\omega_0\end{aligned}\tag{6.6.1}$$

大于自然线宽一半，即 $2\omega=\omega_0>\gamma/2$ 时(严格地说，应该是 2ω 落在均匀展宽轮廓，即自然宽度 γ 之内时)，所有满足这一速度条件的原子产生双光子共振吸收，其吸收线宽基本上就是自然宽度. 而当频率 ω 离 $\omega_0/2$ 较远，也就是说 2ω 不在均匀展宽轮廓之内时，这些原子不会产生双光子吸收，因此也就避开了多普勒效应的影响，消除了由多普勒频移引起的谱线展宽.

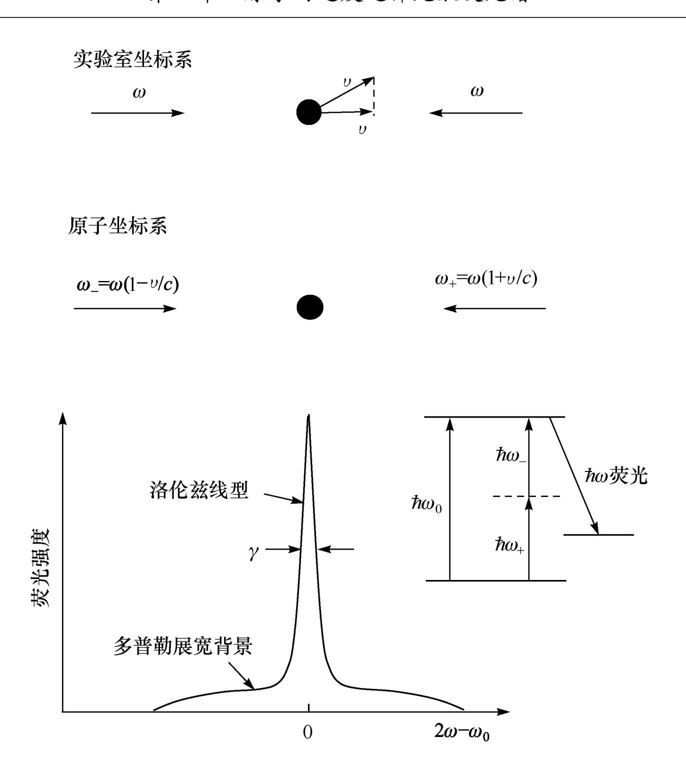


图 6.6.2　无多普勒展宽双光子吸收示意图

实验室坐标系中频率为 ω 的两束激光反向传播，原子在光束方向速度分量 υ 指向右方. 相对于两光束，在原子坐标系中的表观频率分别为 $\omega_-=\omega(1-\upsilon/c)$ 和 $\omega_+=\omega(1+\upsilon/c)$. 在每一光束中各吸收一个光子后总能量为常数，$\hbar(\omega_++\omega_-)=2\hbar\omega=\hbar\omega_0$. 原子被共振激发到较高能级后，测量自发辐射荧光信号，所获得的光谱线几乎达到自然宽度 γ. 多普勒展宽背景是由单束光中的双光子吸收产生的

但是单束光自身，当 $2(\omega-\omega_0/2)<\gamma/2$ 时，也会产生双光子吸收而出现多普勒展宽背景，因此需要采取相应的措施来消除这一背景. 虽然这部分原子数比例很小，但仍然会产生一定影响. 一个有效的方法就是使用圆偏振光作为光源. 例如，要测量 s→s 态的跃迁(如 Na 蒸气 3s→5s 跃迁)，选择定律只有一种，即 $\Delta m=0$. 如在图 6.6.1 中透镜前加一 1/4 波片(或 $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜)使入射光变成圆偏振光，假定为右旋偏振(σ^+). 再在凹面反射镜和样品盒之间加一个 1/4 波片保证进入样品盒的反射光旋转方向不变，但此时为左旋偏振(σ^-)，因反射光传播方向与入射光相反，所吸收的两个光子，一个来自右旋偏振光束，只能诱导 $\Delta m=+1$ 的跃迁，另一个来自左旋偏振光，只能诱导 $\Delta m=-1$ 的跃迁，所以同时吸收不同偏振方向的两个光子的总效果就是 $\Delta m=0$. 满足跃迁选择定律. 这样的安排就使得原子不可能从任何单方向的光束中吸收两个光子，因为从圆偏振单一光束中吸收两个光子只能满足 $\Delta m=+2$ 或 $\Delta m=-2$ 的跃迁. 这里要求的是 $\Delta m=0$ 的跃迁，因此就消除了从单一光束中吸收两个光子产生的多普勒背景，如图 6.6.3(a)所示.

与饱和光谱或偏振光谱技术不同的是，在这两种方法中，只有接近垂直于光束方向运动，即在一个非常狭窄的速度区间 $\Delta\upsilon=0\pm\gamma/k$ 内的原子对测量信号有贡献. 假如 $\gamma=0.01\Delta\omega_D$，这群原子只占总数的约 1%，而在双光子吸收光谱实验中，激光与光束中不同速度的所有原子发生作用. 从式(6.6.1)也可看出，只要满足上述频率条件，对任何 υ 值(当然也包括 $\upsilon=0$)，吸收的两光子能量和都是 $\hbar\omega_0$，因此无多普勒效应的信号大大增强，探测灵敏度提高. 最后要说明的是，双光子吸收技术是通过测量由激发态到低能态跃迁所产生的荧光辐射强度的变化而间接确定双光子吸收随频率变化曲线的. 所有这些说明如图 6.6.2 所示.

图 6.6.3 和图 6.6.4 是最早用双光子吸收光谱技术获得的结果. 图 6.6.3 是 Levenson 和 Bloembergen 获得的 Na 蒸气 3s→5s 跃迁光谱[7]. 从图中可看出，Na 原子从单一线偏振光束中吸收两个光子的 3s→5s 跃迁只测到多普勒展宽背景，而从两束相反方向传播的左右旋圆偏振光(如上所述，实验使用了两个 1/4 波片)吸收两个光子的相同跃迁所得到的荧光信号清晰地分辨了两个超精细分裂. 光源为一台氮分子激光泵浦的脉冲染料激光器. 功率 2.4kW，脉宽 3ns 的光脉冲由一焦距为 15cm 的透镜聚焦到 Na 蒸气样品. 波长被调谐在相应于 3s→5s 跃迁能量一半的 602.23nm，样品气压为 5mTorr.

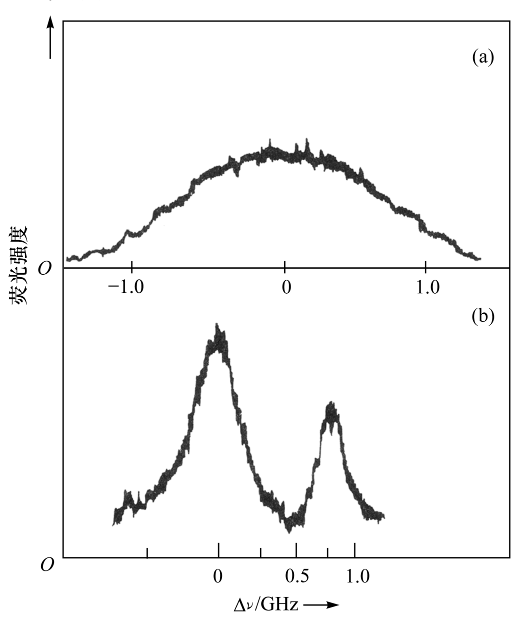


图 6.6.3　钠原子双光子吸收光谱[7]

(a) 从单一线偏振光束中吸收两个光子的 Na 3s→5s 跃迁，只测到多普勒展宽背景；(b) 从两束相反方向传播的左右旋圆偏振光吸收两个光子的相同跃迁，清晰地分辨了两个精细分裂. 非线性水平频率标度是法布里-珀罗干涉仪倾斜调谐的特性(参见第 8 章 8.5.3 节)

图 6.6.4 是 Hänsch 等得到的 Na 原子 3s→4d 跃迁的双光子吸收光谱[8]，可清楚地分辨 4 个超精细分量，分别对应于

$$3s^2S(F=2)\rightarrow 4d^2D_{5/2} \quad (a)$$

$$3s^2S(F=2)\rightarrow 4d^2D_{3/2} \quad (b)$$

$$3s^2S(F=1)\rightarrow 4d^2D_{5/2} \quad (c)$$

$$3s^2S(F=1)\rightarrow 4d^2D_{3/2} \quad (d)$$

4 个跃迁. 所使用的光源为 1W 氩离子激光泵浦的可调谐连续波染料激光器，输出功率 30～50mW 的激光束由 10cm 焦距透镜聚焦到样品后束腰直径为 40μm. 光束通过样品后，由一半径 10cm 球面镜反射聚焦到样品，波长调谐在 3s→4d 跃迁频率的一半（λ=5787.32Å）. 样品原子通过吸收两相反方向传播光束中各一个光子被激发到 4d 能态，再由 4p→3s 跃迁回到基态，接收自发辐射的紫外荧光信号（λ=3302Å）.

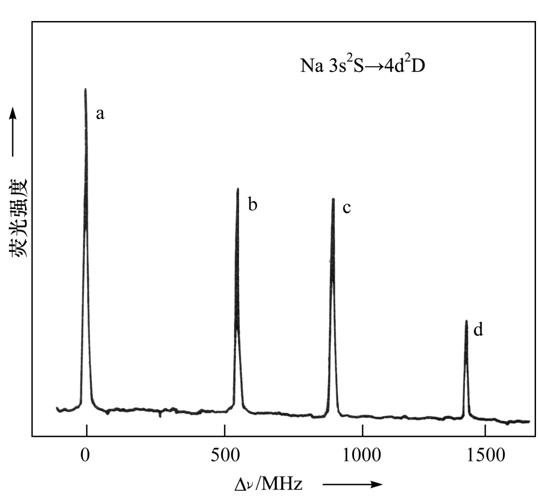


图 6.6.4　钠原子 3s→4d 跃迁双光子吸收辐射的紫外荧光信号[8]

频率标度是激光扫描频率差，原子能级频差为标度的两倍

参 考 文 献

［1］Demtröder W. Laser Spectroscopy. 4rd ed. Berlin Heidelberg：Springer-Verlag，2008

［2］Lipert R J，Wang Z M（汪正民），Schuler R，et al. IS-5076，UC-15，Ames Laboratory，USA，1992

［3］Wang Z M（汪正民），Weeks S J，Edelson M C. Applied Spectroscopy，1991，45（5）：738

［4］Hänsch T W，Mayfeh M H，Lee S A，et al. Phys. Rev. Lett.，1974，32：1336

［5］Wieman C，HänschT W. Phys. Rev. Lett.，1976，36：1170

［6］Nyholm K，Maier R，Aminoff C G，et al. Applied Optics，1993，32：919

［7］Levenson M D，Bloembergen N. Phys. Rev. Lett.，1974，12：645

［8］Hänsch T W，Harvey K C，Meisel G，et al. Opt. Comm.，1974，11：50

第 7 章　分子的多光子激发、电离与离解

7.1　分子的能级结构、跃迁及光谱

原子光谱是由不同电子态之间的跃迁引起的，而分子光谱则包含电子、振动和转动跃迁，因此分子光谱比原子光谱复杂得多. 因为本章要讨论分子的激发和电离的一些有关专题，所以先简单介绍分子的能级结构和跃迁的一般概念.

分子光谱的复杂性是由分子内部的运动状态的复杂性所决定的. 分子包含两个以上的原子核，电子在多个原子核及其他电子形成的场中运动，具有不同的能量状态. 与原子能级不同的是分子的能级与原子核之间的距离有关，分子的电子态用势能曲线表示，因此分子的电子跃迁是涉及两个不同的势能曲线之间的跃迁，所辐射或吸收的光谱一般是在可见或紫外光区域.

构成分子的原子核连同电子之间的振动运动产生分子内的振动能量，分子的振动能量也是量子化的，是叠加在电子态上的一系列能级. 在同一电子态内（即单一势能曲线）的振动能级之间的跃迁所产生的光谱在近红外区，波长约几微米的量级. 如果跃迁发生在两个电子态内的振动能级之间，将产生一系列的谱线.

除了电子和振动能级跃迁外，像刚体一样，分子还具有整体的转动运动. 转动能量也是量子化的，但比电子或振动能量小得多. 转动能级之间的间隔只相当于波长毫米或厘米数量级，纯转动光谱位于远红外区.

由此可见，每一个分子的电子能级包含一系列间隔小得多的振动能级，而每一个振动能级又包含一系列间隔更小的转动能级. 因此分子光谱通常是电子、振动和转动谱的叠加，形成一系列谱带.

下面分别讨论与电子态、振动-转动能级结构及光谱有关的若干问题，本章所涉及的内容需要用到这些知识.

7.1.1　分子电子态的分类和标记

1. 角动量耦合与电子态的符号

分子中所有电子轨道角动量耦合成总轨道角动量 $\boldsymbol{L}$，所有电子自旋耦合成总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$. 在双原子分子中，分子中两核的连线称为分子轴，电子在此轴对称电场中运动时，因其轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 绕分子轴进动产生轴向磁场，如果总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 与这一磁场相互作用大于 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{L}$ 之间的直接耦合作用（即自旋轨道相互作用），这时 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{L}$ 各自独立地绕分子轴进动. 它们在分子轴线上的分量（投影）有确

定值，分别用量子数 Σ 和 Λ 表示，如图 7.1.1(a)所示，这种耦合称为洪德耦合方式(a).

总轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 在分子轴线上的分量以量子数 Λ 与 $\hbar$ 的乘积表示，即

$$\text{轨道角动量轴向分量} = \Lambda\hbar$$

式中，量子数 Λ 取值 0,1,2,3,…，所有 $\Lambda>0$ 的电子态都是二重简并的，从经典的角度可理解为角动量矢量 $\boldsymbol{L}$ 绕分子轴线在顺时针和反时针两个方向进动，两种情况具有相同的能量. 如果 $\Lambda=0$，则无轨道运动，无简并.

分子轨道角动量电子态符号的主要部分 Λ 类似于原子角动量符号 L(见 2.6.7 节)，对比如下：

原子		双原子分子	
L	符号	Λ	符号
0	S	0	Σ
1	P	1	Π
2	D	2	Δ
3	F	3	Φ
4	G	4	Γ
⋮	⋮	⋮	⋮

需注意的是二者之间有一个重大区别. 对于原子，合成总轨道角动量 $\boldsymbol{L}$，总角动量量子数为 L；而对于线性分子，Λ 是在分子轴线上的轨道角动量分量量子数.

电子自旋不受电场影响，而受到电子轨道运动产生的轴向磁场的影响. 总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 在分子轴线上的分量以量子数 Σ 与 $\hbar$ 的乘积表示①，即

$$\text{自旋角动量轴向分量} = \Sigma\hbar$$

Σ 取值 $S, S-1, \cdots, -S$，即对于一定的 S 值，有 $2S+1$ 个不同的 Σ 值. Σ 不同时分子能量稍有不同，能态的多重性就是 $2S+1$. 就像原子态的表示一样，电子态的多重性标记在分子电子态符号的左上角，如 $^3\Pi$，这里 $S=1$.

在分子轴线上的总角动量分量为量子数 Ω 与 $\hbar$ 的乘积，即

$$\text{总角动量轴向分量} = \Omega\hbar$$

而量子数 Ω 为

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

当 $\Lambda=0$，即分子处于 Σ 态时，电子的总角动量就是总自旋，此时总角动量的量子数 $\Omega=S$.

对于 $^3\Pi$ 态，因 $\Lambda=1$，又 $S=1$，故 $\Sigma=1,0,-1$，$\Omega=2,1,0$，三个分

① 量子数 Σ 是斜体，而分子态符号 Σ 是正体.

量为$^3\Pi_2$,$^3\Pi_1$,$^3\Pi_0$.

另外,在标记电子态时还有一个习惯,为区别基态和激发态,在基态符号前加 X,相同多重度的较高态按能量增高的顺序用 $A,B,C,\cdots$标记;而用 $a,b,c,\cdots$表示多重度与基态不同的各激发态.

图 7.1.1(a)表示了大多数轨道角动量与自旋角动量耦合情况. 如自旋轨道相互作用比 $\boldsymbol{L}$ 与分子轴的耦合强得多,这时角动量 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 耦合后合成总角动量 $\boldsymbol{J}$,它在分子轴线上的角动量分量值为 $\Omega\hbar$. 这种情况发生在重原子(即大的核电荷)的分子中,这种耦合称为洪德耦合方式(c),如图 7.1.1(b)所示. 至于耦合方式(b)和(d),此处不多介绍.

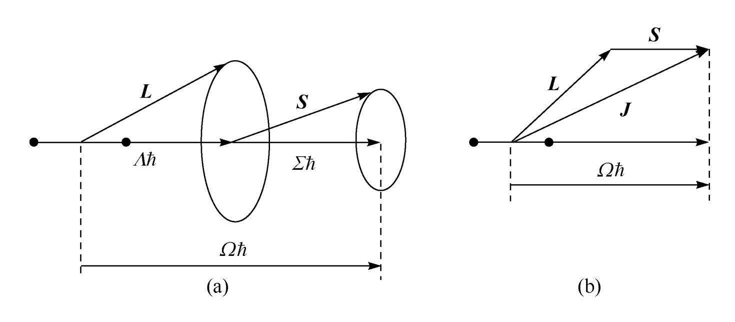


图 7.1.1 双原子分子角动量耦合方式

(a) 轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 分别耦合到分子轴线上;(b) $\boldsymbol{L}$-$\boldsymbol{S}$ 耦合

2. 电子态的对称性标记

对于原子,三个量子数 L,S,J 可以完全确定其电子态;但对双原子分子,三个量子数 Λ,Σ,Ω 还不够,必须要考虑到电子波函数的空间对称性. 对于同核双原子分子,波函数在中心反演($r\rightarrow -r$)作用下,符号不变时,称为偶态,在电子态符号的右下角用"g"表示,如$^3\Pi_g$;如符号改变,称为奇态,用"u"表示.

另一种对称性表示适用于所有双原子分子. 通过双原子分子轴的任一平面都是对称面,如果波函数对这样平面的镜面反映不变,就在电子态符号的右上角标记一个"+"号,如为反对称,则标记为"−"号,如$^3\Sigma_g^+$ 或$^2\Sigma_g^-$ 等. 需说明的是镜面对称性的标记通常只用在 Σ 态,对 $\Lambda>0$ 的态 $\Pi,\Delta,\Phi,\cdots$不标记正负号,其双重简并态一个是"+",另一个是"−",但通常不使用 $\Pi^\pm,\Delta^\pm,\Phi^\pm,\cdots$这样的标记.

3. 电子态的跃迁选择定律

与原子跃迁相似,分子电子态之间的跃迁也遵循一定的选择定律. 下面是双原子分子电子态几种电偶极跃迁.

$$\Delta\Lambda=0,\pm 1$$

例如，$\Sigma—\Sigma$，$\Pi—\Sigma$，$\Delta—\Pi$ 跃迁[①]是允许跃迁，而跃迁 $\Delta—\Sigma$，$\Phi—\Pi$ 是禁戒的.

分子的自旋选择律与原子相同，对轻分子

$$\Delta S=0$$

但核电荷增加时，多重态改变的跃迁是可能的. 例如，H_2 分子的单重态到三重态跃迁是严格禁止的，但对 CO 分子，曾观察到 $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ 的跃迁($\Delta S=1$).

对 $\Sigma—\Sigma$ 跃迁，选择定律是

$$+\longleftrightarrow+$$

$$-\longleftrightarrow-$$

$$+\not\longleftrightarrow-$$

可见只有 $\Sigma^+—\Sigma^+$ 和 $\Sigma^- - \Sigma^-$ 跃迁是允许的.

对同核双原子分子，只允许偶态和奇态之间的跃迁，即

$$g\longleftrightarrow u$$

$$g\not\longleftrightarrow g$$

$$u\not\longleftrightarrow u$$

例如，$\Sigma_g^+ - \Sigma_g^+$ 和 $\Pi_u - \Sigma_u^-$ 跃迁是禁戒的，而 $\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$ 和 $\Pi_u - \Sigma_g^-$ 跃迁是允许的.

$$\Delta\Sigma=0; \qquad \Delta\Omega=0, \pm 1$$

这规定了多重态之间的跃迁规律.

7.1.2　势能曲线与振动非谐性

线性谐振子势能 $V(x)$ 为

$$V(x)=\frac{1}{2}kx^2 \tag{7.1.1}$$

式中，k 为振子(弹簧)的弹性系数(力常数)；x 为离开平衡点的距离. 其势能曲线是以平衡点为中心的抛物线. 如在 2.3.4 节所说明的，其能量是量子化的，能级是等间距的，由式(2.3.53)表示. 势能曲线和能级如图 7.1.2(a)所示. 对于双原子分子，其振动能级也可近似表示为

$$E_\upsilon=\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{7.1.2}$$

式中，振动量子数 $\upsilon=0,1,2,\cdots$，但这只在分子处于平衡点($r=r_e$)附近(即 x 很小时)才有较好的近似. 从物理意义上来讲，分子的键联犹如振子弹簧. 由于核与核间的排斥，电子间的排斥，以及电子与核间的吸引，分子达到动态平衡，而这种平衡只是在 x 不是太大的情况下才可维持. 可以想像，当 r 逐渐增大时，两个原子键联的强度逐渐减弱，即力常数 k 逐渐减小，因此 $r>r_e$ 时，势能小于理想谐振子(即 k 值

① 在表示两态之间的跃迁时，习惯上较高能态符号在前.

不变)同一 r 处的值,曲线上升逐渐平缓. 当 r 增加到一定程度,分子就会离解,形成两个中性原子,相互作用消失. 所以当 $r\to\infty$ 时,势能曲线逐渐趋向水平,如图 7.1.2(b)所示. 在 $r<r_e$ 的区域,r 减小时,两核之间排斥力增大,与 $r>r_e$ 时的情况相反,在此区域势能曲线比理想谐振子的曲线陡峭.

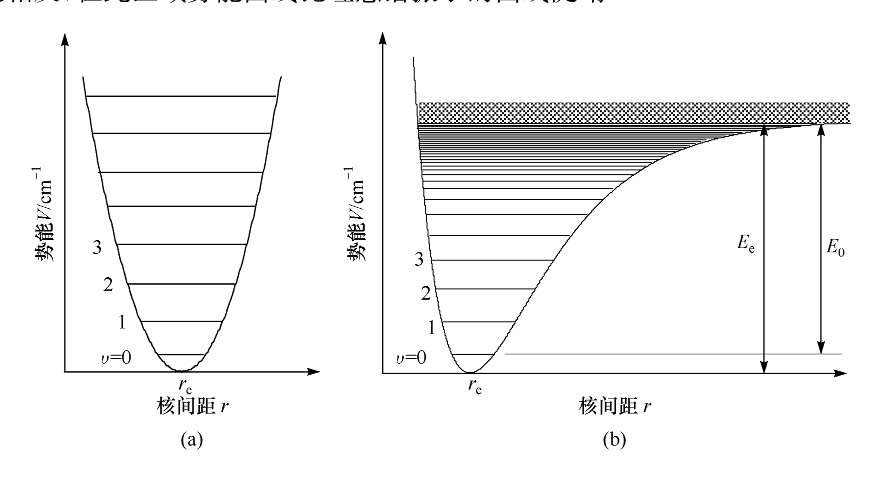


图 7.1.2 谐振子势能曲线与等间距能级结构(a)及双原子分子的势能曲线与振动能级(b)

这一偏离线性谐振子势能曲线的特性称为分子势的非谐性. 一个最接近分子实际情况的势能函数是莫尔斯(Morse)势函数

$$V(x)=E_e\left(1-e^{-ax}\right)^2 \tag{7.1.3}$$

式中,$x=r-r_e$ 为核间距偏离平衡点的距离;E_e 和 a 为常数. 当 $x\to\infty$ 时,$V(x)\to E_e$. E_e 为该电子态的束缚能,是取势能曲线的最低点(即平衡点)作为势能零点的,也称为平衡离解能,它等于离解能 E_0 与零点能之和,$E_e=E_0+\hbar\omega/2$.

由于分子势的非谐性,其振动能级在能量逐渐增加时,与式(7.1.2)的谐振子能级偏差逐渐增大. 考虑到对非谐性偏差的修正,双原子分子的振动能级可以表示成级数形式

$$E_\upsilon=\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-x_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega+y_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)^3\hbar\omega+\cdots \tag{7.1.4}$$

如以波数($\mathrm{cm^{-1}}$)为单位,可写成如下形式:

$$\widetilde{E}_\upsilon=\omega_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)-x_e\omega_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)^2+y_e\omega_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)^3+\cdots \tag{7.1.5a}$$

式中,x_e,y_e,…称为非谐性系数. 因各项系数 ω_e,$x_e\omega_e$,$y_e\omega_e$,…递减很快,如对 $^1H^{35}Cl$ 分子,$\omega_e=2990.946\mathrm{cm^{-1}}$,$x_e\omega_e=52.819\mathrm{cm^{-1}}$,$y_e\omega_e=0.224\mathrm{cm^{-1}}$,所以实际上取前两项已足够,即

$$\widetilde{E}_\upsilon=\omega_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)-x_e\omega_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)^2 \tag{7.1.5b}$$

随着振动量子数的增加，两相邻能级间隔逐渐减小. 由式(7.1.5b)得

$$\widetilde{E}_{\upsilon+1}-\widetilde{E}_{\upsilon}=\omega_e-2x_e\omega_e(\upsilon+1) \tag{7.1.6}$$

由此可知，如果从实验测得两个以上振动跃迁光谱数据，如 $\widetilde{E}_1-\widetilde{E}_0=\omega_0$，$\widetilde{E}_2-\widetilde{E}_1=\omega_1$，就可由式(7.1.6)算出参数 ω_e 和 $x_e\omega_e$ 的值. 如果得到多个数据，可通过式(7.1.6)对数据点的线性拟合得到. ω_e 是直线的截距，$-x_e\omega_e$ 就是斜率.

7.1.3　弗兰克-康登原理

我们知道原子或分子的跃迁都遵循一定的选择定律. 对于分子在同一电子态(即单一势能曲线)内的振动跃迁，选择定律是 $\Delta\upsilon=\pm1$，但在两个不同的电子态振动能级之间的跃迁就没有一个确定的选择定律，而是根据弗兰克-康登原理来确定电子振动态之间的跃迁几率，其基本思想是基于玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似，大意是分子中的电子跃迁比振动跃迁快得多，以至于在电子跃迁后的一瞬间，分子内原子核的相对位置和速度几乎没有改变，这是因为电子质量远小于原子核的质量. 弗兰克-康登原理是解释分子电子光谱带振动结构强度分布的基本原理.

我们先用图 7.1.3(a)来定性说明. 图中两个势能曲线分别是分子的基态和电子激发态. 考虑 $r_e'>r_e''$的情况，对于吸收跃迁，就是从基态的 A 点到达 B 点的垂直跃迁. B 点的核位置与跃迁前的 A 点相同，而且是瞬时静止的，因为这是经典振子的反转点，所以跃迁前后原子核的速度也没有改变，从经典考虑，原子核在 A 点也是静止的. 如图中所示，激发态核间距平衡位置 C 点与基态的 A 点位置不同，故不产生 $A\rightarrow C$ 的跃迁，而跃迁到 D 点也是不太可能的，虽然位置未变，但原子核在该点处于运动状态.

现在用量子力学的处理方法作一定量描述，也就是要从电子振动跃迁的几率来考虑. 在玻恩-奥本海默近似下，分子的波函数 $\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r},R)$ 可以写成电子波函数 $\psi_e(\boldsymbol{r},R)$ 和振动波函数 $\psi_{\text{vib}}(R)$ 的乘积

$$\boldsymbol{\Psi}=\psi_e(\boldsymbol{r},R)\psi_{\text{vib}}(R) \tag{7.1.7}$$

式中，核间距 R 在电子波函数中可看成固定参数. 电偶极跃迁的强度正比于初态和终态之间的跃迁矩阵元

$$V_{\text{ev}}=\int\boldsymbol{\Psi}'^{*}\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\Psi}''\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}R \tag{7.1.8}$$

的平方. 式中，$\boldsymbol{\mu}$ 为分子中电偶极矩，是所有电子电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_e$ 和原子核电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_n$ 之和

$$\boldsymbol{\mu}=\boldsymbol{\mu}_e+\boldsymbol{\mu}_n=-\sum_i e\boldsymbol{r}_i+\sum_j eZ_j\boldsymbol{R}_j$$

现在我们来求总的跃迁矩 M_{ev}

$$M_{\mathrm{ev}} = \int \psi'^{*}_{\mathrm{e}} \psi'^{*}_{\mathrm{vib}} (\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{e}} + \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{n}}) \psi''_{\mathrm{e}} \psi''_{\mathrm{vib}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \mathrm{d}R$$

$$= \int \left(\int \psi'^{*}_{\mathrm{e}} \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{e}} \psi''_{\mathrm{e}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right) \psi'^{*}_{\mathrm{vib}} \psi''_{\mathrm{vib}} \mathrm{d}R + \int \psi'^{*}_{\mathrm{e}} \psi''_{\mathrm{e}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \psi'^{*}_{\mathrm{vib}} \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{n}} \psi''_{\mathrm{vib}} \mathrm{d}R \qquad (7.1.9)$$

第二项两个电子波函数的重叠积分等于零，因两个函数是正交完全集. 如将第一项括号内的积分定义为电子跃迁矩

$$M_{\mathrm{e}}(R) = \int \psi'^{*}_{\mathrm{e}} \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{e}} \psi''_{\mathrm{e}} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

总的跃迁矩就是

$$M_{\mathrm{ev}} = \int M_{\mathrm{e}}(R) \psi'^{*}_{\mathrm{vib}} \psi''_{\mathrm{vib}} \mathrm{d}R$$

$$= M_{\mathrm{e}}(R) \int \psi'^{*}_{\mathrm{vib}} \psi''_{\mathrm{vib}} \mathrm{d}R \qquad (7.1.10)$$

因 R 在电子波函数中可近似看成常数，所以可将 $M_{\mathrm{e}}(R)$ 提到积分号之外. 这样在两个电子态之间的振动跃迁相对强度就等于两个振动波函数重叠积分的平方，即弗兰克-康登因子 $q_{\upsilon'\upsilon''}$

$$q_{\upsilon'\upsilon''} = \left| \int \psi'^{*}_{\mathrm{vib}} \psi''_{\mathrm{vib}} \mathrm{d}R \right|^2 = |\langle \upsilon' \mid \upsilon'' \rangle|^2 \qquad (7.1.11)$$

从某一给定的振动能级 υ'' 的所有跃迁的弗兰克-康登因子求和等于 1. 证明如下：

$$\sum_{\upsilon''} q_{\upsilon'\upsilon''} = \sum_{\upsilon''} |\langle \upsilon' \mid \upsilon'' \rangle|^2$$

$$= \sum_{\upsilon''} \langle \upsilon' \mid \upsilon'' \rangle \langle \upsilon'' \mid \upsilon' \rangle$$

$$= \langle \upsilon' \mid \upsilon' \rangle \sum_{\upsilon''} \mid \upsilon'' \rangle \langle \upsilon'' \mid$$

因各电子态的振动波函数都是正交归一完备集，利用基矢封闭性关系式(2.5.14)，此处就是

$$\sum_{\upsilon''} \mid \upsilon'' \rangle \langle \upsilon'' \mid = 1$$

同时还有 $\langle \upsilon' | \upsilon' \rangle = 1$，所以我们有

$$\sum_{\upsilon''} q_{\upsilon'\upsilon''} = \sum_{\upsilon''} |\langle \upsilon' \mid \upsilon'' \rangle|^2 = 1 \qquad (7.1.12)$$

弗兰克-康登原理的量子力学定量表述可概括为：两电子态之间的振动跃迁几率与该跃迁的弗兰克-康登因子成正比，也就是与这两个电子振动态波函数的重叠积分的平方成正比. 因此两个电子振动态波函数的重叠程度决定了跃迁强度，最强的跃迁发生在波函数重叠最大的两个振动能级之间. 与经典描述不同的是，跃迁不只是发生在某两个振动能级之间(如图 7.1.3(a)中的 A、B 两点的能级)，而是包含了一系列跃迁，如图 7.1.3(b)两虚线之间的跃迁. 从同一低态或高态产生的一系列跃迁形成渐近谱带(progessions)；具有相同 $\Delta\upsilon$ 的一组振动跃迁形成序列

谱带(sequences),如图 7.1.4 所示. 这与实际观察到的振动光谱不是单一谱线而是一系列谱线组成的一个谱带情况相符.

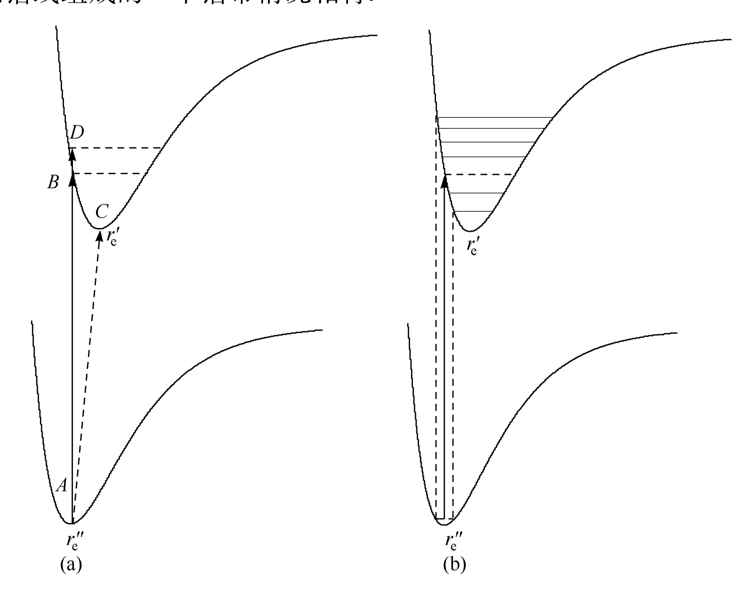


图 7.1.3　说明弗兰克-康登原理示意图

(a) 经典图像:最可能的跃迁是 $A \to B$ 两点垂直跃迁;(b) 量子力学图像:跃迁几率取决于上下能态波函数重叠程度. 最强跃迁发生在波函数重叠最大的区域,不只是发生在某两个振动能级之间,而是包含了一系列跃迁. 如图所示,两虚线内的区域覆盖一系列由实箭头表示的最强跃迁向两侧逐渐减弱的跃迁

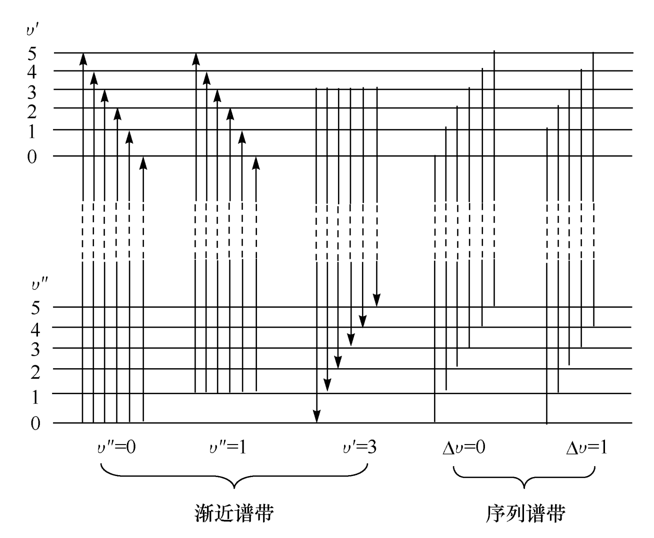


图 7.1.4　双原子分子两个电子态之间的振动跃迁谱带

现举一例说明弗兰克-康登因子的计算,假定分子的两个电子态具有相同的力常数,其平衡点键长相差 $\Delta r = r_e' - r_e''$. 我们来求 0—0 跃迁相对强度作为 Δr 的函

数关系式.

首先利用谐振子的基态波函数(2.3.48)

$$\psi_{0''}(x)=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2},\quad \psi_{0'}(x)=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4}\mathrm{e}^{-\alpha^2(x+\Delta r)^2/2}$$

式中,$\alpha=\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4}$. 因假定两个电子态力常数 k 相同,故参数 α 相同.

计算重叠积分

$$\begin{aligned}\langle \upsilon' \mid \upsilon''\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty}\psi_{0'}^{*}\psi_{0''}\,\mathrm{d}x\\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}\right)\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2-\alpha^2(x+\Delta r)^2/2}\,\mathrm{d}x\\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}\right)\mathrm{e}^{-\alpha^2\Delta r^2/4}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2-\alpha^2x\Delta r-\alpha^2\Delta r^2/4}\,\mathrm{d}x\\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}\right)\mathrm{e}^{-\alpha^2\Delta r^2/4}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\alpha^2(x+\Delta r/2)^2}\,\mathrm{d}x\\ &= \mathrm{e}^{-\alpha^2\Delta r^2/4}\end{aligned}$$

式中,最后一个等式使用了积分关系式

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x=\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

因此跃迁的弗兰克-康登因子为

$$q_{0'0''}=|\langle 0'|0''\rangle|^2=\mathrm{e}^{-\alpha^2(\Delta r)^2/2} \tag{7.1.13}$$

这一函数如图 7.1.5 所示. 由图可见,跃迁强度与上下两个电子振动态平衡位置差值关系很大. 当 $\Delta r=0$,也就是两势能曲线最小值重合时,跃迁几率最大.

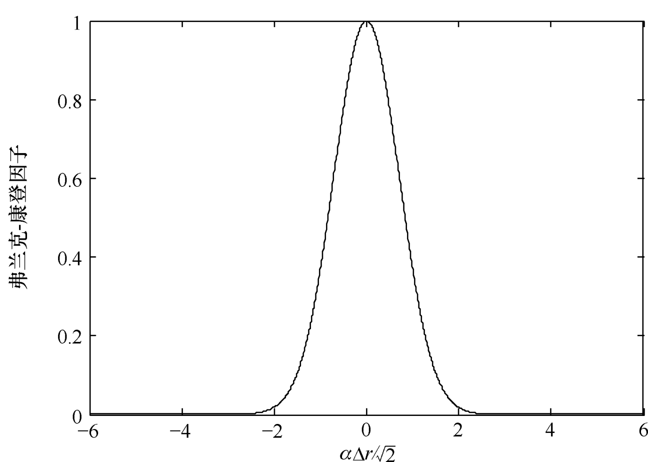


图 7.1.5　弗兰克-康登因子 $q_{0'0''}$ 随上下电子振动态平衡位置差值 Δr 的变化关系

当 $\Delta r=0$,即两势能曲线最小值重合时,跃迁几率最大

7.1.4　分子的振动-转动跃迁

1. 双原子分子的转动谱与分子常数

前面讨论了分子势能曲线及振动能级结构. 分子的振动跃迁常伴随着转动跃迁,对于双原子分子的转动特性,可以用连接两个球体的刚性转子模型来讨论(图 7.1.6(a)),即分子旋转时,核间距保持不变. 设两核之间的平衡距离为 r_e,两原子质量分别为 m_1 和 m_2,与质心的距离 r_1 和 r_2 可分别表示为

$$r_1=\frac{m_2}{m_1+m_2}r_e,\quad r_2=\frac{m_1}{m_1+m_2}r_e$$

设分子绕其质心以角速度 ω 旋转,两原子的速度分别为

$$v_1=\omega r_1=\frac{\omega r_e m_2}{m_1+m_2},\quad v_2=\omega r_2=\frac{\omega r_e m_1}{m_1+m_2}$$

其动能分别为

$$E_1=\frac{1}{2}m_1 v_1^2=\frac{1}{2}m_1\left(\frac{\omega r_e m_2}{m_1+m_2}\right)^2$$

$$E_2=\frac{1}{2}m_2 v_2^2=\frac{1}{2}m_2\left(\frac{\omega r_e m_1}{m_1+m_2}\right)^2$$

按经典力学,分子的转动动能为两原子动能之和:

$$\begin{aligned}E_r&=E_1+E_2\\&=\frac{1}{2}\left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right)\omega^2 r_e^2\\&=\frac{1}{2}I\omega^2\end{aligned}\tag{7.1.14}$$

式中,$I=\mu r_e^2$ 为分子的转动惯量,$\mu=\dfrac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$是折合质量.

用角动量 $L=I\omega$ 代入式(7.1.14),分子的转动能量写为

$$E_r=\frac{L^2}{2I}\tag{7.1.15}$$

根据角动量空间量子化得到的量子化角动量为(此处用 J 代替了式(2.6.30)中的 l,表示分子的转动角动量量子数)

$$L=\sqrt{J(J+1)}\hbar$$

代入式(7.1.15),最后得到量子化的能量表达式

$$E_r=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)\quad (J=0,1,2,\cdots)\tag{7.1.16}$$

由式(7.1.16)可得分子转动能级间隔为

$$\Delta E_{\rm r}=E_{J+1}-E_J=2(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{7.1.17}$$

纯转动跃迁选择定律是

$$\Delta J=J'-J''=\pm 1$$

跃迁过程要遵守角动量守恒,因为光子的角动量等于 $1\hbar$,所以吸收或发射一个光子,分子体系的角动量改变 $1\hbar$,振动跃迁不产生角动量改变,因此 $\Delta J=0$ 时跃迁是禁戒的.在有电子态跃迁的情况下,$\Delta J=0$ 的转动跃迁有时是允许的,在 7.1.5 节将要说明.

对应于相邻两能级 $J+1\leftrightarrow J$ 的跃迁频率

$$\nu=2(J+1)\frac{h}{8\pi^2 I}=2B(J+1) \tag{7.1.18}$$

式中,B 是分子转动常数

$$B=\frac{h}{8\pi^2 I}\quad (\text{频率},{\rm s}^{-1}) \tag{7.1.19}$$

将式(7.1.18)的频率换成波数表示

$$\tilde{\nu}=2(J+1)\frac{h}{8\pi^2 cI}=2B(J+1) \tag{7.1.20}$$

这时分子转动常数为

$$B=\frac{h}{8\pi^2 cI}\quad (\text{波数},{\rm cm}^{-1}) \tag{7.1.21}$$

分子转动常数的两个表达式相差一个光速 c.通常使用得较多的是以 ${\rm cm}^{-1}$ 为单位的式(7.1.21).

将式(7.1.21)代入能量表达式(7.1.16),得到用常数 $B({\rm cm}^{-1})$表示的能量

$$E_{\rm r}=hcBJ(J+1)\quad ({\rm J}) \tag{7.1.22a}$$

或

$$E_{\rm r}=BJ(J+1)\quad ({\rm cm}^{-1}) \tag{7.1.22b}$$

$J+1$ 和 J 之间的能量间隔(即跃迁频率)概括如下:

$$\Delta E_{\rm r}=\begin{cases}\nu=2B(J+1), & B=\dfrac{h}{8\pi^2 I}\quad ({\rm s}^{-1})\\ \tilde{\nu}=2B(J+1), & B=\dfrac{h}{8\pi^2 cI}\quad ({\rm cm}^{-1})\end{cases} \tag{7.1.23}$$

由此可见,当 $J=0,1,2,3,\cdots$时,转动能量 $E_{\rm r}$ 是 B 的 0,2,6,12,…倍;相邻能级间隔

$$\nu(J+1)-\nu(J)=2B$$

所以纯转动谱形成等间隔 $2B$ 的谱线,如图 7.1.6(c)所示.

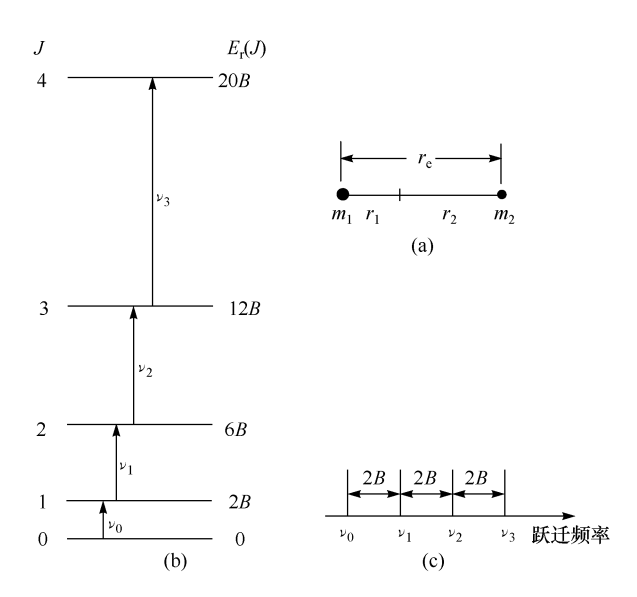


图 7.1.6　双原子分子刚性转子模型(a)，振动能级结构及跃迁(b)，以及转动谱(c)

现在看一个具体例子. 图 7.1.7 是 CO 分子在 15cm^{-1} 和 40cm^{-1} 区间的远红外转动谱[1]. 7 个吸收峰对应于 $J''=3\sim9$ 的 7 个转动跃迁 $4\leftarrow3, 5\leftarrow4, \cdots, 10\leftarrow9$. 此图清楚显示了等间距谱线结构，相邻两峰的平均间隔是 $2B=3.858\text{cm}^{-1}$，$B=1.929\text{cm}^{-1}$，由式(7.1.23)可计算出转动惯量 $I=1.45\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^2$，再由 $I=\mu r_e^2$ 计算出核间距 $r_e=1.13\text{Å}$.

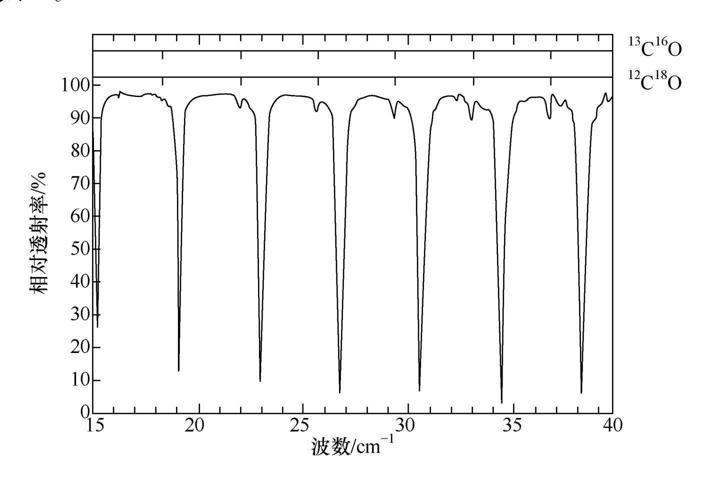


图 7.1.7　CO 分子在 15cm^{-1} 和 40cm^{-1} 区间的远红外转动谱[1]

9 个强吸收峰对应于 $^{12}C^{16}O$ 分子 $J''=3\sim9$ 的 7 个转动跃迁 $4\leftarrow3, 5\leftarrow4, \cdots, 10\leftarrow9$. 弱吸收伴峰是两种同位素分子 $^{13}C^{16}O$ 和 $^{12}C^{18}O$ 的吸收峰的叠加

图 7.1.7 中位于$^{12}C^{16}O$吸收峰(强吸收峰)左边的弱吸收伴峰是两种同位素分子$^{13}C^{16}O$和$^{12}C^{18}O$的吸收峰的叠加. 因为这两种同位素分子的折合质量大于$^{12}C^{16}O$分子,所以转动惯量 I 也增大,由式(7.1.16)可知,能级降低,B 值也减小. 我们可以作一简单计算进行比较. $^{12}C^{16}O$ 和$^{13}C^{16}O$ 分子折合质量之比(以下各参数下标分别用 1,2,3 标记分子$^{12}C^{16}O$,$^{13}C^{16}O$ 和$^{12}C^{18}O$):

$$\frac{\mu_2}{\mu_1}=\frac{13\times16}{13+16}\times\frac{12+16}{12\times16}=1.046$$

B 与 μ 反比,因此两分子 B 值之比

$$\frac{B_2}{B_1}=0.956$$

同样的计算得到

$$\frac{B_3}{B_1}=0.952$$

当 $J''=9$ 时,三种分子跃迁 10←9 的频率分别是

$^{12}C^{16}O$: $\tilde{\nu}=2B(J''+1)=38.58\text{cm}^{-1}$(图中最后一个强吸收峰)

$^{13}C^{16}O$: $\tilde{\nu}=38.58\times0.956=36.88\text{cm}^{-1}$(弱吸收峰,在强峰左边 1.70cm^{-1}处)

$^{12}C^{18}O$: $\tilde{\nu}=38.58\times0.952=36.74\text{cm}^{-1}$(弱吸收峰,在强峰左边 1.84cm^{-1}处)

可见两种同位素分子$^{13}C^{16}O$ 和$^{12}C^{18}O$ 之间的 10←9 跃迁频率差是 0.14cm^{-1}. 所以图 7.1.7 中这两个弱吸收峰不能分辨.

需要补充说明的是,上面几个关系式是假定分子为刚性转子的情况下得到的. 实际上分子在转动时由于离心作用两原子核间距会有不同程度的微小伸长,转动惯量增大,由式(7.1.16)可知,分子的转动能量将减小. 考虑到这一因素,对式(7.1.22b)修正后的能量表达式为

$$E_r=BJ(J+1)-D[J(J+1)]^2 \tag{7.1.24}$$

式中,B 是以波数为单位的式(7.1.21);D 称为离心变形常数.

2. 振动-转动结构与谱带

同时包含振动态和转动态的跃迁简称为振-转跃迁. 振动能级间隔比转动能级结构大得多,每个一振动能级上叠加着一系列转动能级,因此振-转跃迁形成一个谱带. 需说明的是,振动跃迁会改变分子的核间距,因此纯转动态的分子常数 B 和 D 也要修改为受振动跃迁影响的常数 B_υ 和 D_υ. 两个常数加了下标 υ 以区别纯转动常数. 对于振-转跃迁,能量应包括振动能量与转动能量两部分,合并式(7.1.5b)与式(7.1.24)得到

$$\begin{aligned}E(\upsilon,J)&=E_\upsilon+E_r\\&=\omega_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)-x_e\omega_e\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)^2+B_\upsilon J(J+1)-D_\upsilon[J(J+1)]^2\end{aligned} \tag{7.1.25}$$

两分子常数 B_υ 和 D_υ 分别为

$$B_\upsilon = B_e - \alpha_e\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) \tag{7.1.26}$$

$$D_\upsilon = D_e - \beta_e\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) \tag{7.1.27}$$

式中，B_e 表示平衡核间距时（势能曲线谷底 r_e 点）的转动常数，就是上面使用的 B；参数 α_e，β_e 是 ω_e，r_e，以及莫尔斯势(7.1.3)中的 E_e 和 a 的函数；D_e 也就是上述的离心变形常数 D，可根据 B_e 和 ω_e 的值由下式计算：

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \tag{7.1.28}$$

为了对上述这些参数有一个数值上的概念，现以 $^1H^{35}Cl$ 分子为例，将几个参数列于表 7.1.1. 包括常数 B 和 D 对应于振动态 $\upsilon=0$ 和 $\upsilon=1$ 的 B_0，B_1 和 D_0，D_1 的数值等. 跟据表中 B_e 和 ω_e 的值由式(7.1.28)计算得到 $D_e = 5.32\times10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$. 从这些参数的值可以看出：

(1) 离心变形常数(D_e，D_0，D_1)远小于分子常数(B_e，B_0，B_1)，它们之间相差 10^{-4} 量级.

(2) β_e 值只有 D 值的 1%，而 α_e 与 B 同数量级.

(3) $B_e > B_0 > B_1$. 说明随着振动能级的升高，分子常数减小，转动惯量增大（见式(7.1.22)），核间距加大.

(4) $D_e > D_0 > D_1$. 随着振动能级的升高，能量升高，变形常数减小，所以式(7.1.24)或式(7.1.25)中 D 或 D_υ 前是负号.

表 7.1.1　$^1H^{35}Cl$ 分子的转动与振动常数

$\upsilon=0$	$\upsilon=1$
$B_0=10.44\mathrm{cm}^{-1}$	$B_1=10.14\mathrm{cm}^{-1}$
$D_0=5.28\times10^{-4}\mathrm{cm}^{-1}$	$D_1=5.22\times10^{-4}\mathrm{cm}^{-1}$
ω_0（相应于跃迁 $\upsilon=1-0$）$=2886\mathrm{cm}^{-1}$	
$\omega_e=2990\mathrm{cm}^{-1}$	
$B_e=10.59\mathrm{cm}^{-1}$	
$\alpha_e=0.307\mathrm{cm}^{-1}$	
$\beta_e=6.6\times10^{-6}\mathrm{cm}^{-1}$	

现在我们讨论振-转跃迁谱带. 同一电子态内的两个不同振动态之间的转动跃迁选择定律是

$$\Delta J = \pm 1$$

$\Delta J = J' - J''$，J' 表示上能态转动量子数，J'' 表示下能态转动量子数. 在纯转动跃迁情况 $\Delta J = -1$ 无物理意义，上能级量子数不可能小于下能级，但有时以 $\Delta J = +1$ 表示吸收，$\Delta J = -1$ 表示发射，这时 ΔJ 定义为末态减初态，但在振-转跃迁的情况

$\Delta J=\pm1$ 两者都有意义. 一个振动跃迁所包含的全部转动跃迁形成一谱带,称为振动带. 所有 $\Delta J=+1$ 的跃迁谱线称为谱带的 R 支线,而 $\Delta J=-1$ 的跃迁形成谱带的 P 支线,因此 R 支线在较高频段. 另外,如果 $\Delta J=0$ 的谱带存在,则称为 Q 支线. 在两个不同振动态之间的跃迁,如式(7.1.26)分子常数 B 有少许不同,转动谱线波数应表示为

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}&=\tilde{\nu}_0+B_\upsilon'J'(J'+1)-B_\upsilon''J''(J''+1)\\&\approx\tilde{\nu}_0+B_\upsilon[J'(J'+1)-J''(J''+1)]\end{aligned}\qquad(7.1.29)$$

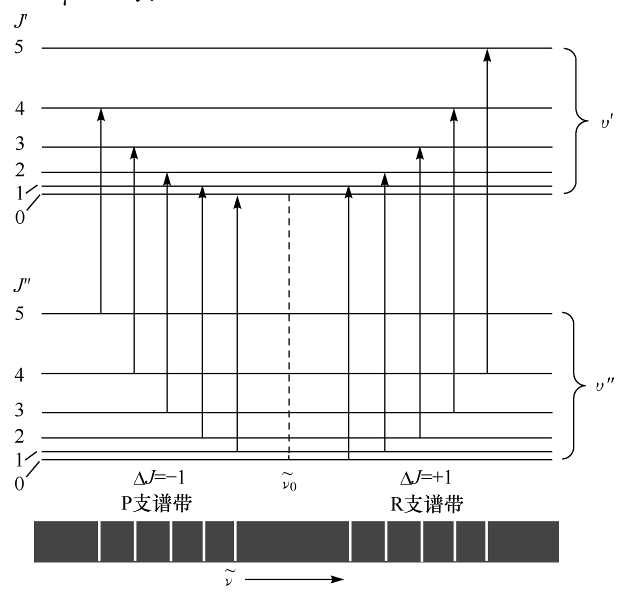
$\tilde{\nu}_0$ 是两个振动能级之间的纯振动跃迁波数. 为简单起见,这里将两个不同振动能级的 B_υ' 和 B_υ'' 看成近似相等,用同一值 B_υ 代替(实际上差别很小). 由式(7.1.29),谱线波数为

R 支线($\Delta J=+1$): $\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_0+2B_\upsilon(J''+1)\quad(J''=0,1,2,3,\cdots)$ (7.1.30a)

P 支线($\Delta J=-1$): $\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_0-2B_\upsilon J''\quad(J''=1,2,3,\cdots)$ (7.1.30b)

可见在这一近似下,谱带的 R 支线和 P 支线间隔相等,与纯振动谱相同,等于 $2B$. 振-转跃迁过程及谱带的形成如图 7.1.8(a)所示. 注意在两支谱线之间,有一谱带空缺. $\tilde{\nu}_0$ 的位置没有谱线出现,是两振动能级($\upsilon',J'=0$ 和 $\upsilon'',J''=0$)的频率间隔. 此处所有 $\Delta J=0$ 的跃迁都是禁戒的. $\tilde{\nu}_0$ 的位置称为谱带的基线,在分析谱带时很容易识别,这一位置对研究分子振动结构很重要.

图 7.1.8(b)是 HCl 的两种同位素分子 $H^{35}Cl$ 和 $H^{37}Cl$ 的 $\upsilon'=0\leftarrow\upsilon''=0$ 振动带的红外振-转吸收谱. 可以看到 R(0)和 P(1)支线间的谱线空缺,基线波数是 $\tilde{\nu}_0=2886\text{cm}^{-1}(3.46\mu\text{m})$(表 7.1.1).



(a)

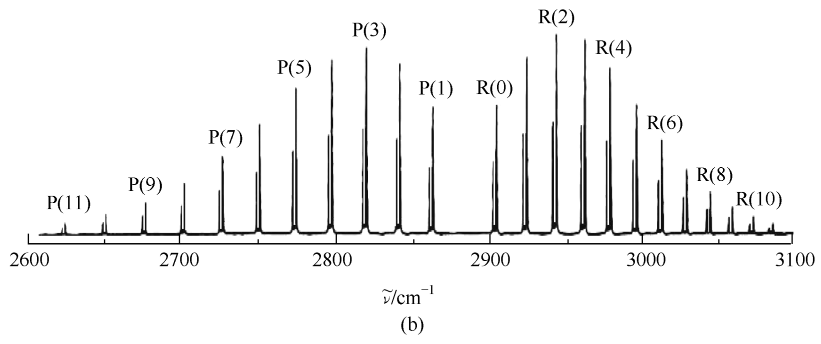


图 7.1.8　(a) 双原子分子两个振动态之间的转动跃迁谱带及光谱线；(b) HCl 的两种同位素分子 $H^{35}Cl$ 和 $H^{37}Cl$ 的 $\upsilon'=0\leftarrow\upsilon''=0$ 振动带的振-转吸收谱[1]
可以看到 R(0)和 P(1)支线间的谱线空缺

7.1.5　电子跃迁的转动结构

如果分子体系的电子能量、振动能量和转动能量在跃迁过程中都发生改变，就涉及较低电子态的振动-转动能级(υ'',J'')与较高电子态的振动-转动能级(υ',J')之间的跃迁，形成所谓电子振动-转动谱带. 因包含电子跃迁的能量比同一电子态内的振动-转动跃迁能量高得多，所以谱带在可见光和紫外光波段. 这时的波数应由三部分之和表示：

$$\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_0+B'_\upsilon J'(J'+1)-B''_\upsilon J''(J''+1) \tag{7.1.31}$$

式中，$\tilde{\nu}_0$ 是两个振动能级$|\upsilon'\rangle$和$|\upsilon''\rangle$之间的纯振动跃迁波数. 与式(7.1.29)中 $\tilde{\nu}_0$ 不同的是，这里的 $\tilde{\nu}_0$ 涉及两个电子态之间的振动跃迁，而式(7.1.29)中的 $\tilde{\nu}_0$ 是同一电子态内两个振动能级之间的跃迁，而且因为电子跃迁使得分子的核间距改变比振动跃迁改变大，所以涉及电子跃迁的情况，B'_υ和 B''_υ的值可能相差较大，不能以等值来处理，但略去了离心变形常数 D 项.

这种情况下的转动量子数选择定律是

$$\Delta J=0,\pm1\quad(0\leftrightarrow0\ 禁戒)$$

在讨论振-转跃迁的选择定律时，我们已说明，跃迁过程要遵从角动量守恒. 这里 $\Delta J=0$ 的跃迁只有在电子角动量改变 1 $\hbar$时才是允许跃迁，因此 Σ—Σ(角动量量子数 $\Lambda=0$)跃迁只有 P 支线($\Delta J=-1$)和 R 支线($\Delta J=+1$)，而对于 Σ—Π 或 Π—Π 跃迁，除 P 支线和 R 支线外，还会出现 $\Delta J=0$ 的 Q 支线.

对于 P 支线，$J'=J''-1$，取 $J''=J$，由式(7.1.31)，波数为

$$\tilde{\nu}_P(J)=\tilde{\nu}_0+(B'_\upsilon-B''_\upsilon)J(J+1)-2B'_\upsilon J \tag{7.1.31a}$$

对于 R 支线 ，$J'=J''+1$，取 $J''=J$，波数为

$$\tilde{\nu}_R(J)=\tilde{\nu}_0+(B'_\upsilon-B''_\upsilon)J(J+1)+2B'_\upsilon(J+1) \tag{7.1.31b}$$

而对于 Q 支线，$J'=J''=J$($0\leftrightarrow0$ 禁戒)，波数则为

$$\tilde{\nu}_Q(J)=\tilde{\nu}_0+(B'_\upsilon-B''_\upsilon)J(J+1) \tag{7.1.31c}$$

因此 R 支线从 $J=0$ 开始；Q 和 P 支线从 $J=1$ 开始(图 7.1.9).

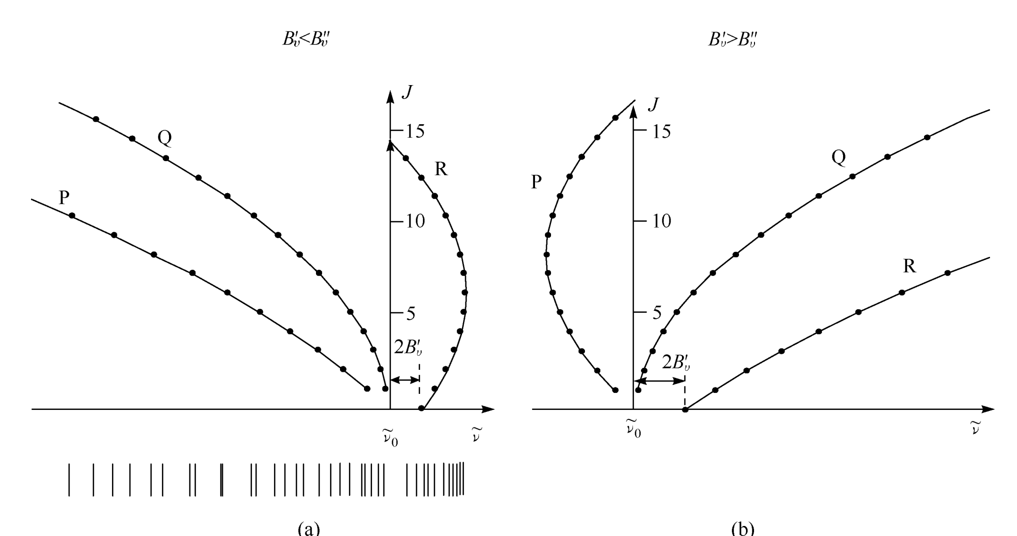


图 7.1.9　电子跃迁转动光谱 P,Q,R 三支线波数 $\tilde{\nu}$ 随转动量子数 J 的变化关系
曲线上的每一个点对应于一对 $J\sim\tilde{\nu}$ 值

转动谱的结构与 $B'_\upsilon<B''_\upsilon(r'>r'')$ 或 $B'_\upsilon>B''_\upsilon(r'<r'')$ 有关. 图 7.1.9 是以谱线波数 $\tilde{\nu}$ 为横坐标，J 为纵坐标，根据方程(7.1.31)绘出的 P,Q,R 三条支线 $\tilde{\nu}\sim J$ 之间的变化关系，曲线上的每一个点对应于一对 $J\sim\tilde{\nu}$ 值. 先看 $B'_\upsilon<B''_\upsilon$ 的情况(图 7.1.9(a)). 我们首先注意到 R 支线有一个波数反转点，即当 $J=0$ 开始增加时，波数增大，但谱线间隔减小，直到转动量子数 J 达到

$$J_R^*=-\frac{3B'_\upsilon-B''_\upsilon}{2(B'_\upsilon-B''_\upsilon)} \tag{7.1.32a}$$

时，波数向减小的方向反转(由 $\mathrm{d}\tilde{\nu}_R/\mathrm{d}J=0$ 得到上面的关系式)，这个反转点称为谱带的带头. 随着 J 的增加，三条支线都向波数减小的方向延伸，谱线间隔逐渐增大，强度越来越小，最后消失.

对 $B'_\upsilon>B''_\upsilon$ 的情况，如图 7.1.9(b)所示，三条支线随着 J 的增加，谱线向高频端延伸，谱线间隔也逐渐增大. P 支线上波数反转点应由下式确定：

$$J_\mathrm{P}^*=\frac{B'_\upsilon+B''_\upsilon}{2(B'_\upsilon-B''_\upsilon)} \tag{7.1.32b}$$

J_R^* 和 J_P^* 的值是取式(7.1.31a)和式(7.1.31b)所得结果的最接近整数. 例如，碘分子可见吸收谱的 0-0 带($\upsilon'=0,\upsilon''=0$)，$B'_0=0.0289\mathrm{cm}^{-1}$，$B''_0=0.0373\mathrm{cm}^{-1}$. 解出式(7.1.31a)和式(7.1.31b)，得到 $J_\mathrm{R}^*=2.94\approx3$，$J_\mathrm{P}^*=-3.94\approx-4$，这说明 P 支线没有反转点. 此例是 $B'_\upsilon<B''_\upsilon$ 的情形，故只有 R 支线有反转点.

对 $B'_\upsilon=B''_\upsilon$ 的情况，所有 Q 支谱线重合，在图中是一条通过原点 $\tilde{\nu}_0$ 的竖直线.

由此可知，通过对光谱带的分析可以得到分子结构的很多信息，而包含电子跃迁的谱带结构比较复杂，这里只讨论了一些基本概念.

7.2　分子的光选择共振激发与电离

与原子的情况相同，分子在能量足够高的光子作用下也会电离. 如使用单光子电离方式，光子能量需要超过分子的电离势，因大多数小分子电离势在 8～10eV（相当于光波长 155～124nm 的光子能量）范围附近，需要吸收一个高能量的真空紫外（VUV）光子才可电离. 当然可以使用同步辐射光源或由紫外激光的非线性频率转换得到，但这类光源的实验装置复杂，造价昂贵. 更为重要的是，使用单光子激发电离方式，除目标分子外，所有电离势低于光子能量的分子都会被电离. 这对多种组分混合物选择性地研究特定分子十分不利.

如果采用多步光电离，也就是通过吸收多个光子使分子到达激发态继而电离的过程，这样所需激发光源的波长至少增加一倍（吸收两个光子电离的情况），通过染料激光倍频就可得到，而且通过调谐染料激光的波长可以选择性地使目标分子（甚至浓度很低）电离而不使其他分子电离.

对于分子两步光电离过程的机理说明如下. 第一步，能量为 $h\tilde{\nu}_1$ 的光子将分子 AB 共振激发到一个中间电子态

$$\mathrm{AB}(\upsilon'', J'') \xrightarrow{h\nu_1} \mathrm{AB}^*(\upsilon', J')$$

υ''，J''和 υ'，J'分别是分子基态和激发态的振动和转动量子数. 接着第二个光子 $h\nu_2$ 使激发态分子 AB^* 电离. 电离过程有三种不同的方式：

（1）光电离：

$$\mathrm{AB}^* \xrightarrow{h\nu_2} \mathrm{AB}^+ + \mathrm{e}^-$$

（2）离解光电离：

$$\mathrm{AB}^* \xrightarrow{h\nu_2} \mathrm{A} + \mathrm{B}^+ + \mathrm{e}^-$$

（3）自电离（参阅 3.3.2 节）：

$$\mathrm{AB}^* \xrightarrow{h\nu_2} \mathrm{AB}^{**}(E_{\mathrm{mol}} > \mathrm{IP}) \rightarrow \mathrm{AB}^+ + \mathrm{e}^-$$

式中，AB^{**} 的双星号表示高激发电子态；E_{mol} 为分子的总内能（包括电子、振动和转动能量）；IP 为绝热电离能[①]（电离势），也就是电离阈值. 通过探测电离过程所产

① “绝热电离能”就是使中性分子电离所需要的最低能量，对应于分子基态 $\upsilon''=0$ 到离子电子态 $\upsilon'=0$ 的跃迁. 这种情况下，分子电离后，离子内能和电子动能均为零. 顺便说明，“垂直电离能”对应于分子基态振动能级 $\upsilon''=0$ 到离子电子态振动能级 $\upsilon'=n(n>0)$ 的跃迁，这是由弗兰克-康登原理所确定的两振动能级波函数重叠最大时的 n 值.

生的两种粒子——正离子和负电子，可以得到分子能级结构以及反应动力学的许多细节问题.

分子的共振激发-电离实验通常采用两种激励方式. 第一步过程相同，都是首先用能量为 $h\nu_1$ 的光子将分子共振激发到一个中间态，实现 $AB \xrightarrow{h\nu_1} AB^*$ 的跃迁，但使用 $h\nu_2$ 光子的第二步的电离过程不同：一种是简单地使光子能量 $h\nu_2$ 超过电离阈值 IP 而确保分子电离，如图 7.2.1(a)所示；另一种是将探测光频率 ν_2 调谐到与分子离子态某一个特定振-转能级(υ^+，J^+)共振电离，如图 7.2.1(b)所示.

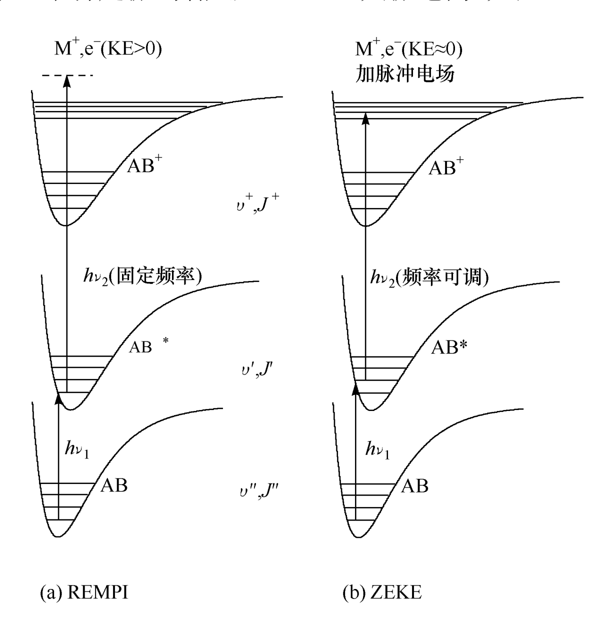


图 7.2.1　共振增强多光子电离和零动能光电子电离示意图

电离过程的能量守恒关系可由以下两式表示：

$$h\nu_1 = AB^*(\upsilon', J') - AB(\upsilon'', J'') \tag{7.2.1}$$

$$\begin{aligned} h\nu_2 &= IP + E_{ion} + KE(e^-) + KE(AB^+) \\ &\approx IP + E_{ion} + KE(e^-) \end{aligned} \tag{7.2.2}$$

式中，E_{ion}是正离子的内能；$KE(e^-)$是电离光电子的动能；$KE(AB^+)$是离子的动能，相比光电子能量，离子的动能可忽略，这由动量守恒可看出. 电子脱离分子后，离子获得反冲能量. 设电子质量和速度分别为 m 和 υ，离子的质量和反冲速度分别为 M 和 V. 由动量守恒关系 $MV = m\upsilon$，离子动能为

$$\frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2}M\left(\frac{m\upsilon}{M}\right)^2 = \frac{m}{M}\left(\frac{1}{2}m\upsilon^2\right) \tag{7.2.3}$$

可见离子因电离获得的动能远小于电子动能，所以在式(7.2.2)中第二个等式略去了离子动能项. 式(7.2.2)表示的是光子能量与电离后光产物的能量守恒关系，故不包括光照前的分子能量.

由式(7.2.2)可知，分子电离产物的测量包括光离子或光电子的测量. 光子能量 $h\nu_2 \gg IP$ 的分子电离过程属于共振增强多光子电离(REMPI)，所测量的可以是光离子产率随激发光的波长而变化的谱图(离子流的波长扫描)，也可以是固定光波长条件下不同离子产率的谱图(质谱扫描). 对于光电子，所测量的是其动能，得到的是光电子能谱(PES). 根据式(7.2.2)可知，对于某种分子，电离能 IP 是已知的，所以一旦测得光电子的动能，也就得到了分子能级结构的信息. 人们已经通过 PES 的测量获得了大量分子的电离能，分子离子的电子和振动谱等能级结构，但由于光电子能谱的分辨率很低，虽然有报道达到 32cm^{-1}(4meV)，但一般只能达到 80cm^{-1}(10meV)左右，无法得到转动谱的精细结构，甚至在某些情况下的振动谱分辨率也不够高，这就使得深入研究分子和离子能级结构及其动力学过程受到很大限制. 光电子能谱分辨率低的主要原因是实验上难以精确测定光电子的动能，但如对上述第二步电离过程，将光子频率 ν_2 调谐到分子中间激发电子态和电离态之间振-转能级共振，并且将光频仔细调谐到使电子动能 $KE(e^-) \approx 0$，即 $h\nu_2 \approx IP + E_{ion}$时，此时电离光电子称为零动能(ZEKE)光电子. 这就是第二种共振激发和电离实验方案，由此获得的零动能光电子谱分辨率大大提高. 下面我们分别讨论 REMPI 和 ZEKE 两种光谱技术的基本原理及实验方法.

7.2.1　共振增强多光子电离

REMPI 实验通常都使用质谱仪探测分子离子或碎片. REMPI 的一个独特优点就是可以选择性地将分子从基态某一转动能级激发到电子激发态特定的转动能级，这样就能选择性地电离浓度很低的目标分子而不使其他分子电离. 多光子共振电离效率比非共振电离提高几个数量级，这就使得这一技术成为分子或自由基超灵敏探测的有力工具. 如图 7.2.2 所示[2]，REMPI 与质谱仪联合使用选择性地探测出空气中的 CO，只能看到 CO 的质谱峰，而成分最多、质量数相同的氮气(N_2)质谱在质谱图中并未显示. 再如，利用反射飞行质谱的快速扫描探测 REMPI 的产物可以记录单次光脉冲所产生的复杂的质谱，这就使得人们可以进行化学组分的实时分析，这一特点正是环境检测所需要的. 如文献[3]所报道，利用 REMPI 质谱对机动车尾气中苯、甲苯等多种污染物成分实现多组分实时检测，而含量大的一些非污染物，如 CO_2、O_2 等成分的电离在很大程度上被避免. 其他应用包括分子的长寿命里德伯态结构与衰变动力学、态选择化学过程的研究；与高分辨光电子探测技术相结合，REMPI 可以获得分子光电离动力学过程的细节以及电子激发态上的振-转态的分布.

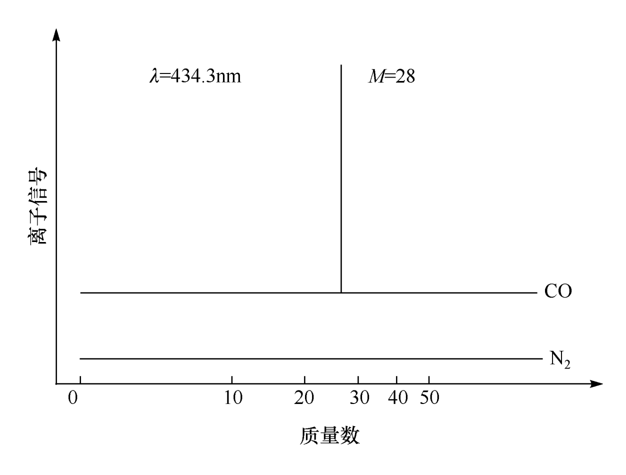


图 7.2.2　REMPI 选择性激发示例：只探测到 CO 质谱峰，
具有相同质量数 28 的 N_2 分子未被激发电离[2]

REMPI 光电离过程，有一个通常的命名方法. 在上述的两步光电离过程中，一个光子 $h\nu_1$ 将分子激发到中间态，另一个同频率的光子（$h\nu_1 \gg \mathrm{IP}$）将其电离，命名为（1＋1）REMPI；对于某些分子或不同的激发能态，需要两个光子激发到中间态，另一个同频率（或不同频率）的光子将其激发电离. 这种三光子激发电离过程称为（2＋1）REMPI（$\nu_2=\nu_1$）或（2＋1′）REMPI（$\nu_2\neq\nu_1$）. 一般情况表述为，吸收 m 个光子共振激发到中间电子态，相继吸收 n 个同频率光子的共振电离过程称为（$m+n$）REMPI；如第二步吸收 n' 个不同频率光子，则记为（$m+n'$）REMPI，这种情况通常需要两个激光光源，其中最常使用的实验方案是（1＋1′）REMPI，也有使用（1＋1′＋1）REMPI 的电离过程，即分子吸收两个不同频率的光子激发到中间态，再吸收一个光子电离.

REMPI 实验装置由几部分组成：激光系统，真空系统，分子束装置，离子引出设备，质量分析，以及探测器等. 激光系统大多使用准分子激光或 Nd：YAG 激光泵浦的可调谐染料激光，分子束源用来产生待分析的产物，就是产物和剩余反应分子以及载气的混合物，通过喷嘴形成超声分子束. 由激光电离产生的离子在引出电场的作用下加速后，进入质谱仪检测和分析. 加速区通常由三块极板组成，电压依次降低，例如，文献[4]采用 1350V、900V 和 0V. 最简单的装置是直线型飞行质谱仪，离子在加速后进入自由飞行区，飞行区的长度通常在几十至一百厘米；最后由电荷敏感探测器探测，放大的信号输入瞬态记录仪再送入计算机存储、处理. REMPI 通常使用微通道板作为探测器，其灵敏度很高，如在 4.4.3 节已提到. 不同的是这里所使用微通道板不带荧光屏，只输出放大的电信号.

飞行质谱仪工作原理很简单，不同质量的离子在电场作用下获得的加速度不同，较轻的离子在离开加速区进入无场漂移区的初速度大于较重的离子，经过一段自由飞行之后，不同质量的离子在空间上逐渐分开，最轻的离子首先到达探测器，离子的飞行时间就是分析离子质量的依据. 根据这一原理，就可以把不同质量的离子按质荷比 m/q 的大小进行分离，由此获得飞行质谱.

飞行质谱仪所直接探测的是离子信号强度（纵轴）与飞行时间（横轴）的关系，可以转换成离子信号强度与质荷比的关系，即质谱图. 设离子质量和所带电荷量分别为 m 和 q，加速区的电势差为 U，并设初速度和初位移均为零，则离子在电离区加速后的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2=qU$$

式中，v 是离子在离开加速区的末速度，也就是进入漂移区的初速度. 设漂移区的长度为 L，则离子通过这一距离的飞行时间为

$$t=\frac{L}{v}=L\sqrt{\frac{m}{2qU}}\propto\sqrt{\frac{m}{q}} \tag{7.2.4}$$

式(7.2.4)说明离子在无场区的飞行时间正比于其质荷比 m/q 的平方根. 由探测器所探测到的不同质荷比的离子信号强度以及由系统所确定的飞行时间，就可获得质谱图，但是这种直线型质谱分辨率很低.

需要说明的是，式(7.2.4)给出了飞行时间与质荷比的关系. 在 m · kg · s 单位制中，质量 m 和电荷 q 的单位分别是 kg 和 C. 在质谱仪的检测中，通常使用离子的质量数 M 和电荷数 z 的比 M/z 作为质荷比，其中，M 是原子质量单位 amu，1amu 定义为 ^{12}C 原子质量的 1/12，接近质子的质量. 通常取最接近的整数值. 例如，^{12}C 的原子质量（原子量，相对原子质量）就是 12，图 7.2.2 所示的 ^{12}CO 和 N_2 的质量数 M 都是 28amu；而离子的电荷量 $q=ze$，e 是单位电荷. 因为一般情况在质谱仪中检测的离子是带一个单位电荷，即 $z=1$，所以在质谱图上的横轴，有时就用离子质量（数）M 作为单位. 顺便指出，在很多专著和文献中，质荷比的习惯表示是 m/e，这并不是离子的质量(kg)与电荷量(C)之比，要理解为 m 就是离子的质量数 M，e 就是电荷数 z.

直线型质谱仪分辨率低的主要原因起源于电离区，在该区所产生的离子因初始位置不同，具有不同的势能，因此进入加速区的初速度也就不同. 这就导致即使质量相同的离子在到达探测器时也产生时间上的分离，从而质谱峰增宽，分辨率降低. 后来改进的反射式飞行质谱仪(RETOF-MS)解决了这一问题，使质量分辨率大大提高. 下面简单介绍其工作原理.

反射式飞行质谱仪工作原理示意图如图 7.2.3 所示，在漂移区的末端安置一离子静电反射器，反射器可有不同形式，这里用带栅网的片状金属极板的组合表示. 金属极板加有直流高压，第一块极板接地，第二块极板、第三块极板电压依次升

高. 例如,文献[4]使用的反射器三极板电压依次为 0V、900V、1500V. 离子飞过漂移区后速度大的进入反射器较深,在电场作用下后向反射到微通道板探测器. 在电场反射之后,相同质量不同速度的离子空间上的分离得到校正. 速度大的与速度小的离子几乎同时到达探测器,这就消除了初始速度不同造成的质量峰展宽效应. 这种改进的反射式飞行质谱仪所得到的质谱分辨率远高于直线型飞行质谱仪. 如图 7.2.4所示[5],(a)是用反射式飞行质谱仪检测的苯分子离子及碎片离子的飞行时间质谱,四个谱峰清晰可见,(b)是用直线型飞行质谱仪所得到的结果,其分辨率明显差得多.

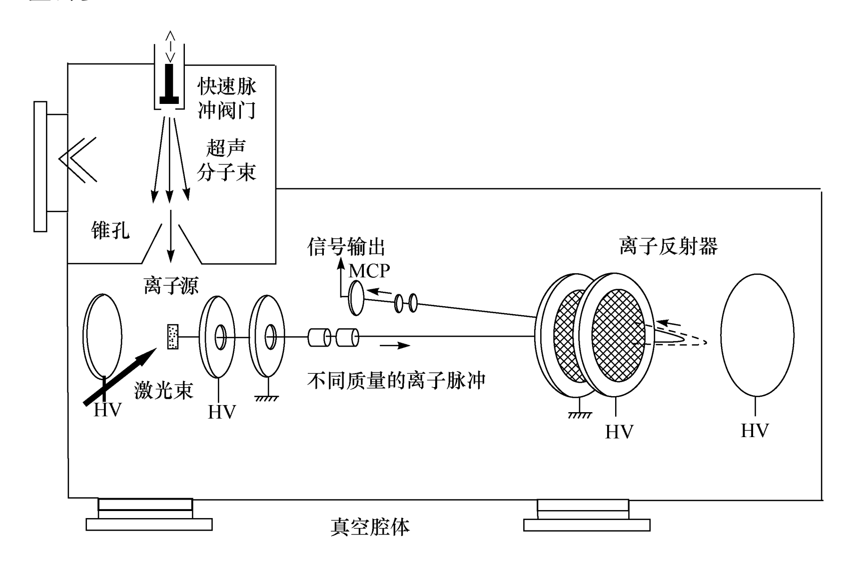


图 7.2.3　用于 REMPI 实验的反射式飞行质谱仪原理图[5]

图中用两个小圆柱体表示两种不同质量的离子脉冲,圆柱体的高度表示相同质量的离子由初始速度不同造成的前后位置分散. 反射器内的虚线和实线分别表示快离子和慢离子路径. 在经过反射器反射回的路径上,离子前后位置的分散得到校正,用没有厚度的小圆片表示. 因此相同质量的快慢离子同时到达探测器,消除了初始速度不同造成的质量峰展宽效应. MCP 为微通道板,HV 为直流高压

质谱分辨率是指相邻两个质谱峰分开的能力. 分辨率定义为 $R=m/\Delta m$. 最常用的分辨率衡量方法是遵循半峰高处的全宽来定义,即使用 50%峰高处的峰宽作为 Δm. 对于横轴为时间的飞行质谱图,可以导出一个等效的质量分辨率公式. 由式(7.2.4),离子质量的变化 Δm 所引起的飞行时间的改变 Δt 是

$$\Delta t=\frac{L}{2}\sqrt{\frac{1}{2zeUm}}\Delta m \tag{7.2.5}$$

由式(7.2.4)和式(7.2.5)得到质量分辨率公式

$$R=\frac{m}{\Delta m}=\frac{t}{2\Delta t} \tag{7.2.6}$$

式中，t 是质量为 m 的离子通过无场漂移区的飞行时间；Δt 是该离子峰的峰宽. 例如，图 7.2.5 是使用反射式飞行质谱仪得到的三甲基苯（C_9H_{12}）飞行质谱，可由图确定其分辨率. 在 $M=120$ 处，离子飞行时间 $t\approx146.58\mu s$，图中显示的峰宽 $\Delta t=3.6ns$，由式(7.2.6)可得 $R=20358$. 文献[2]指出的分辨率是 $R>20000$.

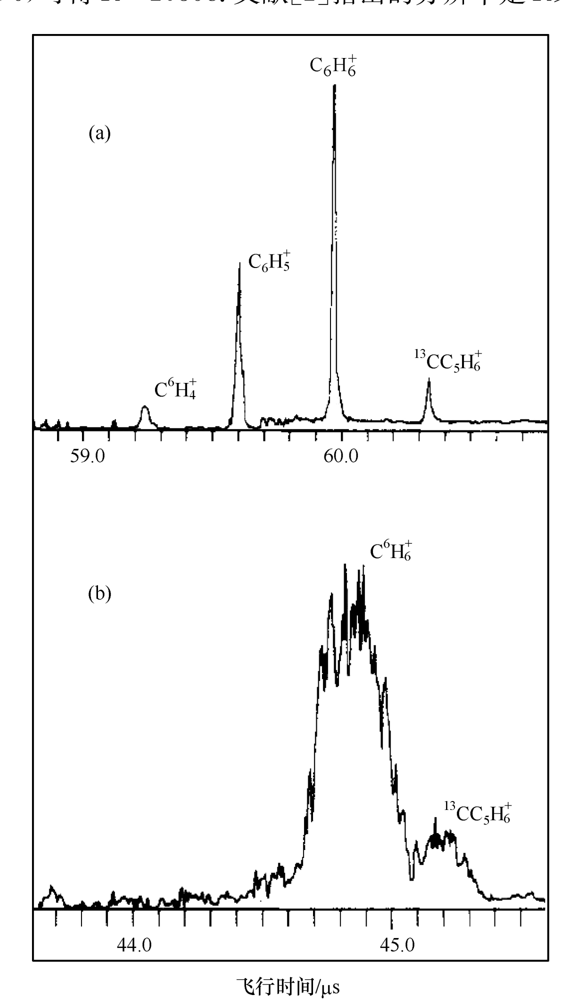


图 7.2.4　反射式飞行质谱仪(a) 与直线型质谱仪(b)所得到的质谱分辨率比较[5]

高分辨 REMPI-RFTOF 光谱技术可用来于探测分子的转动态结构. 应用超声分子束很容易将分子温度由室温降低到接近绝对零度几 K，这使得只有很少的转动能级被布居，谱线稀疏，简化质谱分析. 同时降低热运动的速度减小了多普勒增宽，因此可以得到完全分辨的转动谱，如图 7.2.6 所示的苯分子 6_0^1 振动带的转动谱[6]. 实验使用的分子束膨胀条件使振动温度达到 8K. 在典型的$(1+1')$REMPI

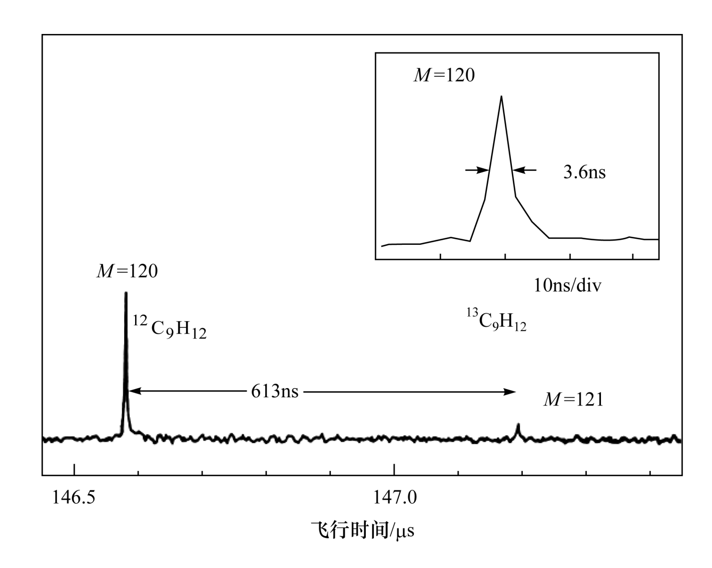


图 7.2.5　三甲基苯 C_9H_{12} 的 REMPI-RETOF 质谱峰[2]

分辨率 $R>20000$

实验中所得到的光谱分辨率为 100～500MHz. 另外，因 REMPI-RFTOF 的高质量分辨率，对多种同位素分子混合物的产物质谱峰可以进行准确指认，清楚地分辨出不同同位素组分的分布.

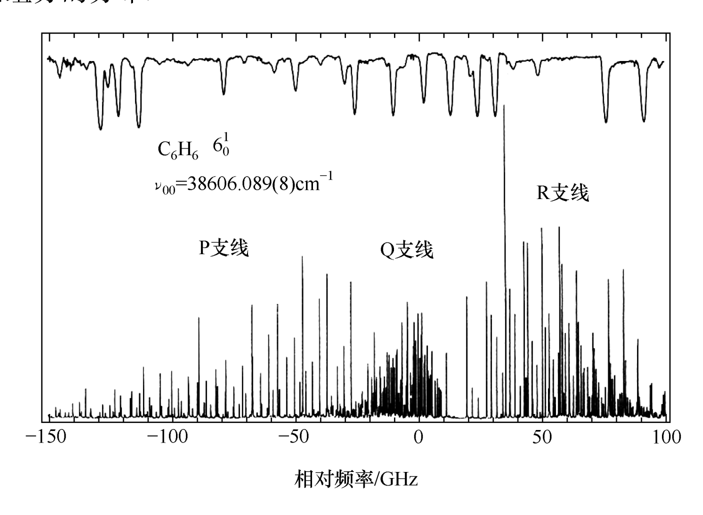


图 7.2.6　苯 REMPI-RETOF 高分辨转动谱[6]

上方曲线是碘的吸收谱，用来标定转动谱的频率

关于 REMPI 的跃迁强度，也就是对于转动量子数 J'' 的跃迁强度 $I_{J''}$ 在理论上可由下式近似确定：

$$I_{J''}=C\frac{N(\upsilon'',J'')}{2J''+1}q_{\upsilon'\upsilon''}S(J',J'') \tag{7.2.7}$$

式中，υ''，J''和υ'，J'分别代表基态和中间电子态的振动量子数和总角动量；$N(\upsilon'',J'')$是分子基态能级(υ'',J'')的布居数，能级简并度为$2J''+1$；$q_{\upsilon'\upsilon''}$是弗兰克-康登因子；$S(J',J'')$是基态与中间电子态转动能级之间跃迁的强度因子，常称为 Hönl-London 因子；C 是与中间态量子数υ'，J'有关的常数，与激发和电离激光强度、吸收截面以及光电离的量子产率成正比.

7.2.2　零动能光电子谱

REMPI 早已成为研究分子光谱和结构而广泛使用的光电离技术，并获得了大量的分子中间态的光谱学信息，但对于电离过程自身或离子态的研究需要借助光电子能谱的测量. 如上所述，常规光电子能谱（PES）的分辨率很低. 为了提高分辨率，后来发展了不同于 PES 的两种光电子能谱技术：一种是光子能量稍微高于离子本征态的电离阈值，产生的光电子动能很小，称为阈值光电子，所测量的光电子谱称为阈值光电子谱（TPES）；另一种方法是使光子能量稍微低于电离阈值，使中性分子到达长寿命里德伯态，再由一脉冲电场使其电离，所释放的光电子动能接近于零. 这就是零动能光电子谱，所探测的都是能态接近电离阈值的电离光电子. 零动能光谱技术的分辨率比传统的方法提高上千倍，在离子态、自由基、团簇、反应过渡态的研究中得到广泛的应用. 有时也把零动能电子谱归于阈值光电子谱的一种特殊形式. 本节我们简单地讨论这种最常用的零动能光电子谱测量原理、实验方法及主要应用.

1. 零动能里德伯态

与常规光电子能谱和阈值光电子谱不同的是零动能电子谱采用两步相继的激发过程. 首先，分子被入射光激发到主量子数 n 很高的里德伯态（$n>100$），再用一微弱电场使分子电离，就可探测到零动能电子. 在第一步光激发的初始状态，角动量量子数 l 很小（因角动量选择定律的限制），电子的运动穿过原子实，易受核的扰动发生衰变，寿命较短，但在空间的弥散电场或背景离子产生的电场作用下，这些能态迅速与高角动量态相混合，使 l 和 m_l 增加. l 值越大，电子离原子核越远. 原则上 l 可以增加到 $n-1$，此时电子在离原子核很远的圆周轨道上运动，不再穿过原子实，这种情况下的里德伯态具有很长的寿命，可达数十微秒（μs），甚至 100μs. 这些长寿命，高 l、m_l 值的里德伯态位于离子本征态阈值以下一个狭窄的能量区域，约 8cm^{-1}带宽，能态密度很高，被称为零动能里德伯态，或简称零动能态. 需指出的是，零动能态里德伯系列不仅存在于离子的基态电离阈值附近，而且存在于电离连续区内的所有离子激发态，每一个能态都具有 $n>100$ 的完整分立的里德伯系列.

例如，$\upsilon^+=1$ 的态是电离势 IP 之上离子的第一振动态，在其下方有一个收敛于这一能态的里德伯系列，分子离子的许多本征态都具有这样的能级结构. 上述说明如图 7.2.7 所示.

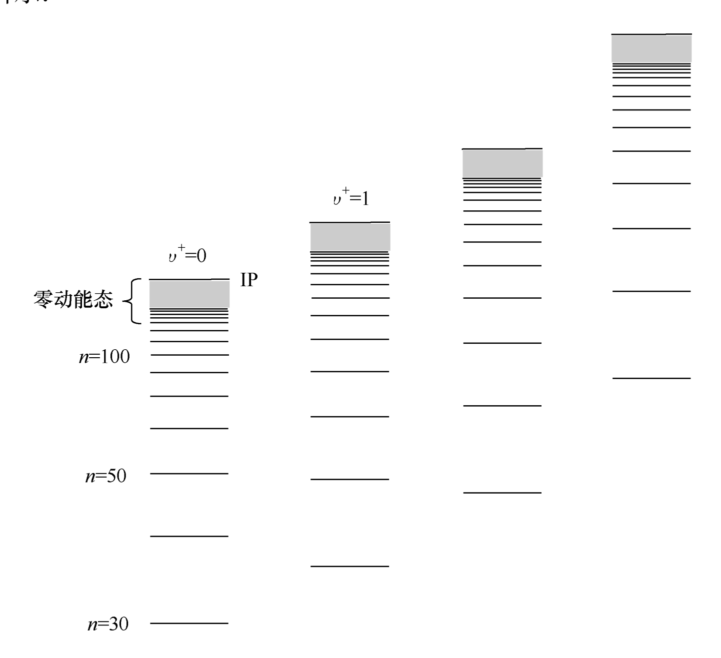


图 7.2.7　零动能态里德伯系列不仅存在于离子的基态电离阈值附近，而且存在于电离连续区内的所有离子激发态，每一个能态都具有 $n>100$ 收敛于这一能态的完整分立的里德伯系列

关于里德伯态的寿命问题，一般情况下（主量子数 n 不太大时）里德伯态的寿命与 n^3 成正比，大约在纳秒（ns）范围，但在观察接近电离限的高主量子数 n 的里德伯态时，其寿命大于 n^3 的规律，因此零动能态的寿命不能由此规律推断. 实验发现近电离限的里德伯态寿命与 n^5 成正比，可长达数十微秒. 有实验显示，在零动能态附近，随着 n 值的增加，寿命曲线上出现一个从 20ns 到 20μs 的突变. 正是因为如此长的零动能态寿命，才能在实验上实现高分辨零动能光电子谱的探测.

零动能态的分子必须电离才能得到零动能光电子信号，此时如加一微弱电场使分子电离，就可得到零动能电子，这就是获得零动能电子谱第二步激发过程. 但问题是，处于零动能态的分子极易受外场的扰动而电离. 因此在电离区除了零动能电子外，还会有因直接电离或自电离等因素产生的具有一定动能的电子. 很明显，如何分离零动能和非零动能电子使探测到的信号只来自零动能电子，是确保获得高分辨零动能电子谱的关键.

2. 延迟脉冲场引出技术——零动能电子的产生

1984 年，Müller-Dethlefs 等[7]首次报道采用延迟脉冲场引出技术成功分离了这两种电子，得到了分辨率非常高的零动能电子谱. 现在我们用图 7.2.8 来具体说明采用延迟脉冲场引出技术的 ZEKE 工作原理. 光源通常采用双色激光$(1+1')$或$(2+1')$REMPI 的激发过程将分子经过共振中间态激发到选定的近电离阈值的 ZEKE 态. 假定激光脉冲在 $t=0$ 时刻激发分子，等待一短时间 t_d（约几微秒）延迟后打开两极板之间的脉冲电场. ZEKE 态寿命很长（如前所述通常可达数十微秒），因此在 t_d 延迟后 ZEKE 态仍然存在. 此时该电场使处于 ZEKE 态的分子电离产生零动能电子，同时那些非零动能的电子经过 t_d 延时后已飞离光电离区，逐渐向空间扩展. 含动能的电子与零动能电子已经远远分开（图 7.2.8(b)）. 在电场作用下，所有电子同时向探测器方向飞行，具有垂直速度分量的非零动能电子被右极板阻挡，只有平行或接近平行速度分量的电子穿过极板的中心孔到达探测器. 由图可见，在电离区右边的含动能电子（标号 1），电离区的零动能电子（标号 2），以及左边的含动能电子（标号 3）将会以不同时间到达探测器，对应于飞行时间信号图中的三个信号峰. 我们用具体的时间关系来说明一下. 假定含动能电子动能是 0.1meV（相当于速度 6mm/μs），在 1μs 延迟之后加一引出电场，这时非零动能电子已经到达半径为 6mm 的球面上，而刚产生的零动能电子位于球心. 再假设引出场电压是 −2V，两极板间距为 2cm，场强就是 1V/cm. 在电场加速后进入无场漂移区时（即右极板中心孔处），原在球心位置“2”处的零动能电子从电场获得的能量是 1eV，而位于“1”和“3”的含动能电子所获得的能量分别是 1.6eV 和 0.4eV. 因此虽然位置“1”的电子比位置“3”的电子远离探测器，但在飞过漂移区后位置“1”的电子首先到达探测器，因其进入漂移区的初速度最大. 设飞行管道长 60cm，则位置“1”“2”和“3”的电子到达探测器的所需时间分别是 0.8μs、1.0μs 和 1.6μs. 因加速距离远小于飞行管道长度，未计入加速区内的飞行时间. 如图 7.2.8 中显示三个信号峰的插图所示，我们看到，一个很小的时间延迟 t_d 产生了一个很强的“时间放大”作用，如果把探测器的时间门设置在“2”的位置上，那么所有在位置“1”和“3”的含动能电子都被拒绝，只能接收零动能电子.

由于离子的各本征能级对应于各自的高 n 值里德伯能级系列的收敛极限，所以改变激发光源的波长，就可以探测到对应于离子各能级的 ZEKE 光电子谱，也就得到了离子的能级结构. 这就是零动能光电子探测的基本原理.

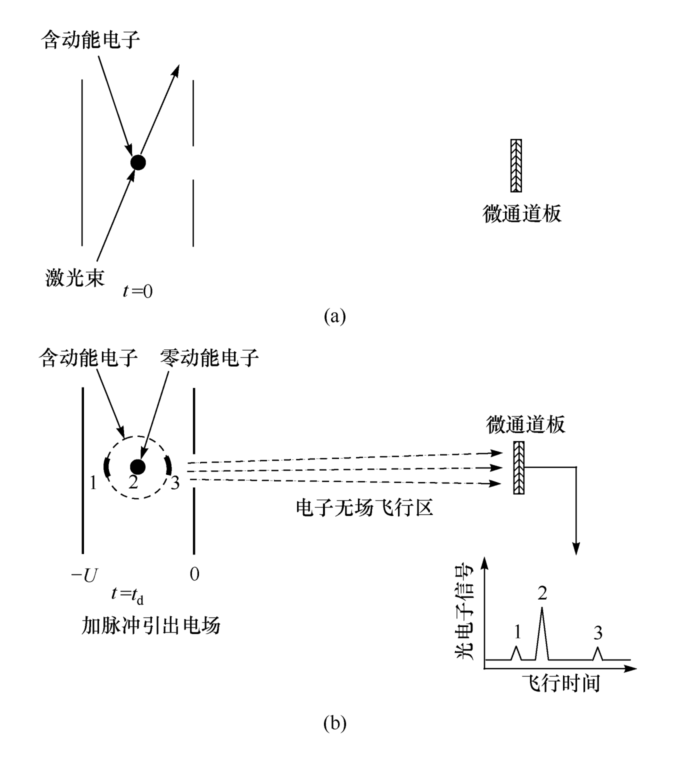


图 7.2.8　零动能光电子探测原理图

3. 零动能电子谱的分辨率

需指出的是，在这种情况下光电子谱分辨率是由脉冲电场的强度所决定的，因为电场会引起斯塔克位移，使分子电离阈值下降. 分子的 ZEKE 态一般在电离阈值以下约 5cm^{-1} 区域内. 如果场强使电离阈下降 5cm^{-1}，这就使得 ZEKE 态的分子全部电离，分辨率也就是 5cm^{-1}，所以电离阈值的位移量确定了电子谱的分辨率. 电离阈值下降的量 ΔE 与场强 F 的关系是 $\Delta E=4\sqrt{F}$，F 的单位是 V/cm. 如果 $F=1\text{V/cm}$，几乎引起所有 ZEKE 态场致电离，同时探测到电离阈值以下 4cm^{-1} 范围内的 ZEKE 电子，因此分辨率就是 4cm^{-1}. 更高的电场对分辨率的降低影响不是太大，因为高电场使电离阈值下降到 ZEKE 态以下较低 n 值的正常里德伯区时，态寿命减小，在延迟时间内这些能态已经衰变，不再产生光电子. 但如降低电场强度，就可以提高分辨率. 例如，$F=50\text{mV/cm}$ 时，分辨率就提高到 0.9cm^{-1}，但这只能探测电离阈以下这样一个小范围内的里德伯态. 如果采用斜坡形引出电场，就可大大提高光电子能谱分辨率.

现在我们解释使用缓慢上升的斜坡形引出脉冲电场提高分辨率的原理，参考

图 7.2.9. 因 ZEKE 态有一定的能量宽度，在施加一快速上升的脉冲电压后，收集到的电子包括非零动能电子和电离阈值以下一个宽阔区域内 ZEKE 态的所有电子. 如上所述，随着电场增大，可以到达 5cm^{-1} 左右，这只能分辨分子的振动态. 现在如使用缓慢上升的斜波形电压，情况就不同了. 在斜波电压起始部分首先是使得在较高 ZEKE 态区域内的分子电离，这是因为场强较低，电离阈值下降较小；而在斜坡电压结束阶段，场强最大，电离阈值下降得也最大，这时是低 ZEKE 态的分子电离，这些电离电子较晚到达探测器. 因此随着电场逐渐增强，所探测到的电子从接近电离阈的高 ZEKE 态到低 ZEKE 态. 如果对探测器设定一个对应于电压范围 ΔF 的时间门，这样所探测到的是对应于 $F\sim F+\Delta F$ 区间的一个狭窄区域内的 ZEKE 态电子. 时间门的设置，相当于把 ZEKE 态分片(slicing)探测，这种利用斜波形引出场加时间门的分片探测方法使分辨率大大提高，可达到 0.2cm^{-1} 或更高. 这已达到染料激光的线宽. 所以最后分辨率的限制已经不取决于探测器而是由激光的线宽所决定. 图 7.2.9 示意地说明了这一分片探测方法的原理.

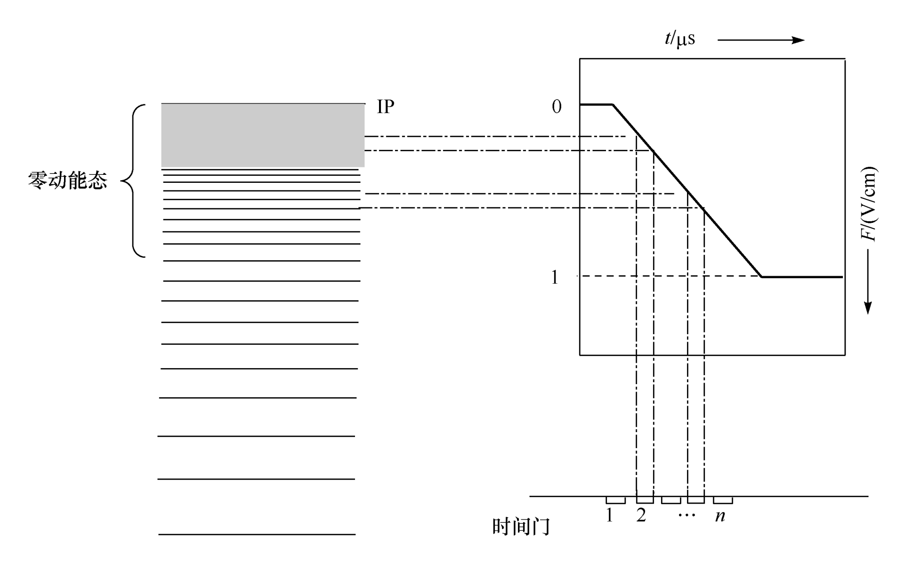


图 7.2.9　使用缓慢上升的脉冲引出电场分片电离长寿命里德伯态(零动能态)收集各时间门内的零动能电子提高光电子谱分辨率的原理图

7.2.3　高分辨离子转动谱及分子电离势的测量

为了说明零动能光电子谱高分辨率的特点，我们先看 1984 年 Müller-Dethlefs 等报道的 ZEKE 高分辨电子谱的实验结果，实验观察到高分辨离子转动态结构[7]. 图 7.2.10 下图中的三个谱峰是 NO^+ 态 $X^1\Sigma^+$ 的最低振动能级 $\upsilon^+=0$，对应于离子总转动角动量量子数 $N^+=0,1,2$ 的三个转动能级. 图 7.2.10 上图是 PES

测得的 NO^+ 的五个振动能级($\upsilon^+=0\sim4$)的电子谱. 因难以精确测定光电子的动能,所以常规光电子能谱分辨率很低,只能探测到振动态结构. 图中完全看不到转动谱. 在 $\upsilon^+=0$ 的谱峰上取出一个极为狭窄的区间(3meV)与对应的转动谱相比较,可以看出 ZEKE 电子谱分辨率远大于常规电子谱. 一般可提高 3 个数量级.

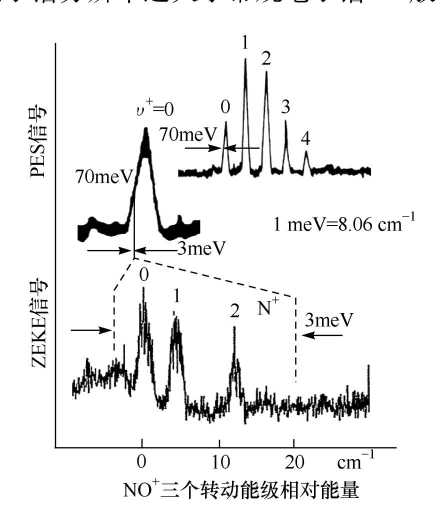


图 7.2.10　PES 测得的 NO^+ 基态 $X^1\Sigma^+$ 的五个振动能级($\upsilon^+=0\sim4$)的光电子信号[5](上图),只能分辨振动态结构;下图是对应于离子总转动角动量量子数 $N^+=0,1,2$ 的三个转动能级的 ZEKE 光电子谱[7],对应于振动能级 $\upsilon^+=0$ 的谱峰上一个极为狭窄(3meV)的区间. 由图可见 ZEKE 电子谱分辨率大大提高

本实验使用的是(3+1)ZEKE 四步激发过程到达分子的电离阈. 首先以泵浦激光(波长 5728.8Å 或波数 $17455.67\mathrm{cm}^{-1}$)通过三光子共振激发到中间态 $C^2\Pi$ 的转动能级 $T_y(J_c=1/2,N_c=1)$,再由探测激光在电离阈附近扫描($22335\mathrm{cm}^{-1}\rightarrow22375\mathrm{cm}^{-1}$,4477.3Å→4469.3Å). 泵浦激光单次脉冲能量 1.5mJ 探测激光脉冲在泵浦激光之后延迟 10ns 以避免因两束不同频率激光所产生的相干电离过程. 激光脉冲重复频率为 50Hz,为排除电子间的库仑相互作用的干扰,所得到的零动能电子谱是对每一个光脉冲收集不超过一个电子累积得到的.

零动能光电子谱还揭示了一个新的现象. 如图 7.2.11 所示,(a)是 NO^+ 的五个振动能级($\upsilon^+=0\sim4$)的 PES,而(b)的 ZEKE 电子谱所显示的振动跃迁一直延续到 $\upsilon^+=26$,说明了这两种电子谱的差异,即在 ZEKE 电子谱中出现了一些在 PES 中没有观察到的跃迁. 需说明的是,这一部分谱线的振动跃迁强度与弗兰克-康登原理预计的结果不符. 因此这一区域被称为弗兰克-康登间隙(Franck-Condon gap),这一现象起源于通道相互作用. 对于某些分子高振动态跃迁,由低能级向高能级的直接跃迁过程的弗兰克-康登因子 $q_{\upsilon'\upsilon''}$ 很小,因此用其他任何光谱学的方法

是观察不到的. 因为是通过与其他能量相等的能态通道耦合使这些能态布居，对于这些高振动态，用 ZEKE 光电子探测方法就可以得到这些跃迁信号，所以所得到的跃迁不能用弗兰克-康登原理解释. 类似的情况在其他离子中也观察到，如在弗兰克-康登间隙中观察到 N_2^+ 基态直到 $\upsilon^+=67$（$\upsilon^+=77$ 为离解限）的几乎全部渐近振动跃迁[8]. 由此可见，ZEKE 光电子谱探测技术不仅是获得高分辨转动谱的有效方法，而且还可以探测用其他方法观察不到的远离弗兰克-康登区域的跃迁. ZEKE 光电子谱的这一特点非常重要. 图 7.2.11 PES 电子谱中的 5 个光电子信号峰都是来自弗兰克-康登区域的直接跃迁.

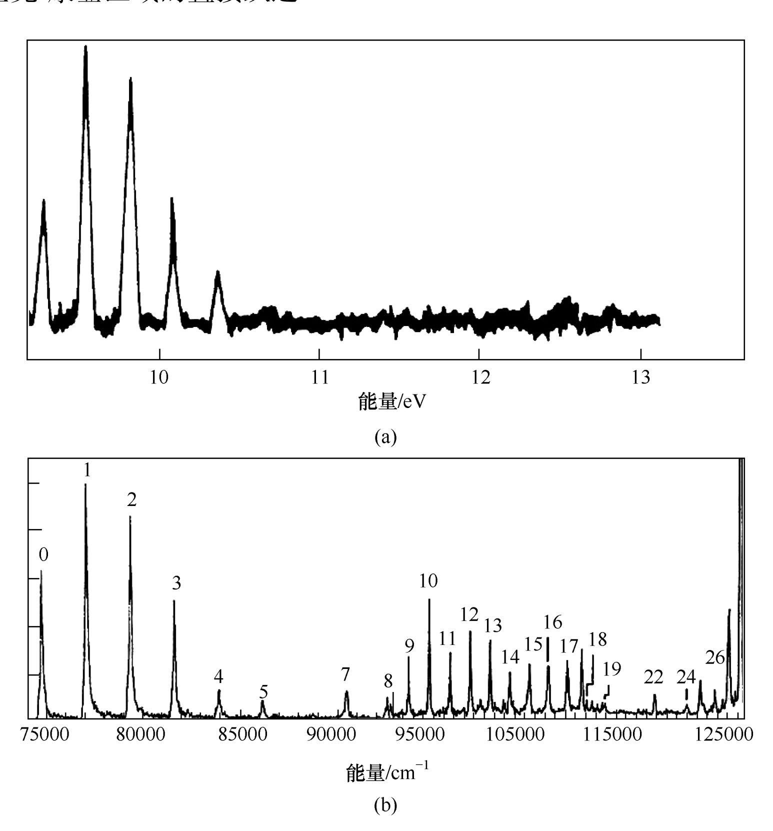


图 7.2.11　(a) NO^+ 五个振动能级（$\upsilon^+=0\sim4$）的 PES；(b) ZEKE 电子谱，所探测的振动跃迁一直延续到 $\upsilon^+=26$. 显示了两种电子谱的差异[2]

通过 ZEKE 电子谱的测量还可以直接得到分子的电离势. 过去通常是利用分子的里德伯系列进行测量，这是因为里德伯系列收敛于电离势. 但里德伯能级分布随着能量的升高越来致密，在接近电离阈时突然中断，因此用这种方法无法直接测得电离势，需要采用外推法，利用里德伯公式拟合得到. 但用这种方法获得精确数值非常困难，原因是，要得到精确结果，必须要能分辨里德伯转动谱，能识别对应的

量子数 l. 如前所述，ZEKE 态能级密度很高，l 值也很大，通常难以做到. 但对于 ZEKE 电子谱，ZEKE 态非常接近电离阈，且分辨率非常高，一般可以获得完全分辨的转动谱，因此利用 ZEKE 电子谱探测是确定电离势的精确而快捷的方法.

例如，使用 ZEKE 光电子谱测量 NO 分子的电离势(IP)的方法如图 7.2.12 所示[9]. 所使用的方法简单地说就是改变不同电场强度 F，来测量 NO^+ 基态 $N^+=0$ 电离阈附近不同 PFI-ZEKE 态的光电子信号. 具体做法是，在延迟时间内加一很小的直流电场 F，使电离阈按 $\Delta E \propto \sqrt{F}$ 关系降低 ΔE. 所探测的 ZEKE 电子来自对应于能量区间 ΔE 内的里德伯能态簇. 随着电场的增强，所探测到的 ZEKE 电子从接近电离阈的能态逐渐向低能态过渡. 改变不同的直流电场 F 测量几个数据，由能量与 $\sqrt{F}$ 的线性关系外推到 $F=0$(图 7.2.12)得到电离势 74721.7cm^{-1}. 所测得的数值与文献报道的通过里德伯 f-系列的外推结果(74721.5cm^{-1})精确相符.

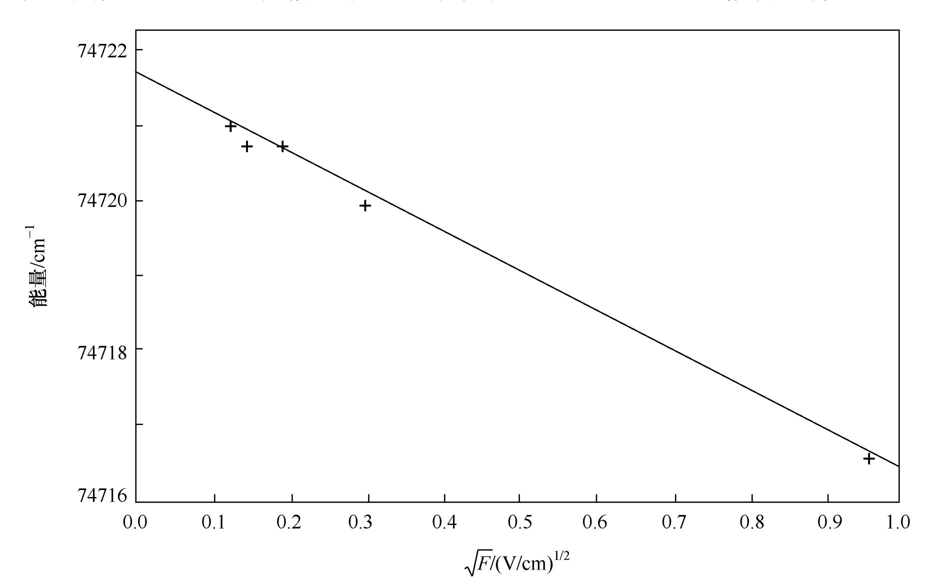


图 7.2.12　改变不同的直流电场 F，测量 NO^+ 基态 $N^+=0$ 电离阈附近不同 ZEKE 态的光电子信号. 直线外推到 $F=0$，即得到电离势. 由此数据确定的电离势为 74721.7cm^{-1}[9]，与里德伯 f-系列的外推结果(74721.5cm^{-1})精确相符

上面我们讨论了利用斜坡形引出脉冲电场提高分辨率的方法. 如果将线性上升的斜坡场改为阶梯形引出场，不仅提高了 ZEKE 光电子谱的分辨率，而且有更利于电离势的测量. 例如，文献[10]报道的使用缓慢上升的阶梯形引出场精确测得苯分子(C_6H_6)的电离势. 实验使用(1+1′)REMPI 双色双光子激发过程，使分子从基态跃迁到中间态，再将分子从中间态激发到离子基态，即 $D_0\,{}^2E_{1g} \leftarrow S_1\,6^{1\,1}E_{1u}$ ($J'=4, K'=4, +l$) 跃迁. 通过阶梯形引出场分片电离，获得零动能光电子信号.

图 7.2.13是阶梯形引出场与所探测的 ZEKE 光电子谱. 脉冲场斜坡分成 16 个阶梯，每个阶梯的高度是 47mV/cm. 电压维持时间（阶梯的平台）设定为 480ns，320ns，160ns 三档. 使用不同的维持时间是为了便于分辨各信号峰与各电压阶梯的对应关系. 图 7.2.13所给出的阶梯，从第 1 级到第 16 级（自上至下）分别对应于能量宽度为 0.843cm^{-1}，0.349cm^{-1}，0.268cm^{-1}，…，0.119cm^{-1}，0.111cm^{-1} 和 0.107cm^{-1}的里德伯能态簇. 这样电场每升高一步，启动对应的时间门，探测下一个能量间隔内的里德伯态，每一个阶梯对应一个信号峰，也就是说，各阶梯电场引出的光电子以不同的飞行时间先后到达探测器，信号峰之间的时间间隔就是阶梯场的维持时间，这可从图中看出. 根据所探测的信号峰的能量位置与对应的脉冲场强的线性关系外推到 $F=0$，就得到电离势，而且直线的斜率就是 $\Delta E=c\sqrt{F}$ 中的系数 c. 测得结果是

$$c=(3.89\pm0.05)\text{cm}^{-1}\cdot(\text{V/cm})^{-\frac{1}{2}}$$

上述各级能量间隔是使用这一系数计算的.

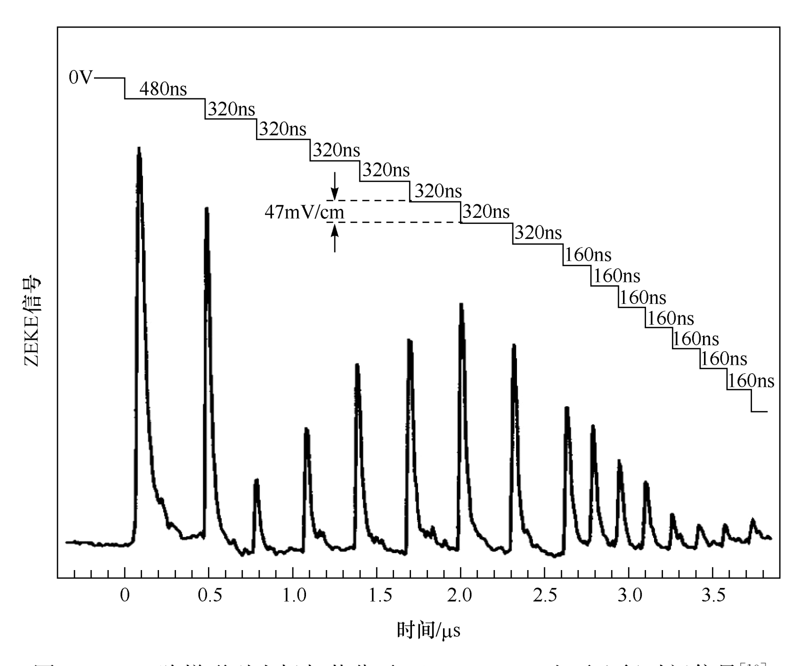


图 7.2.13　阶梯形引出场与苯分子(C_6H_6)ZEKE 电子飞行时间信号[10]

脉冲场斜坡分成 16 个阶梯，每个阶梯的高度是 47mV/cm，对应于一个能量宽度为 0.84cm^{-1}的里德伯能态簇. 根据所探测的信号峰的能量位置与对应的脉冲场强的线性关系外推到 $F=0$，得到电离势

使用阶梯形引出场与上述改变直流电场的测量方法原理上是相同的，但其优点是只需单次光谱扫描就可以得到整个阶梯电场引出的光电子信号，大大节省数据采集时间. 分辨率可以通过调整电场每一阶梯的高度（场强的改变）和宽度（整个

电场的斜率)改变.阶梯场的使用,还可以使每一个数据点到下一个数据点的场强改变准确对应于里德伯态簇的相应能量间隔,通过外推法精确而方便地测出分子的电离势.

7.3 态选择光电离产物成像

大量的分子反应动力学问题需要同时测量产物的平动能和角分布,更重要的是还需要测量与该产物速度相关的内能,因为只有在获得所有产物的内能和速度信息的情况下才能对分子反应、能量转移和光分解等过程有全面了解.离子成像实验是利用共振多光子电离与二维飞行质谱技术相结合,由位置敏感探测器(微通道板)探测化学产物的离子来研究气相反应动力学过程,以获得产物的离子态和三维速度分布(速率和角分布)的相关信息.由离子成像所得到的数据,包括角分布,还可以确定产物相对于激光场的偏振矢量或外电场的方向的取向与排列,获得反应通道与产物极化状态的信息.

7.3.1 离子成像概述

离子成像方法可以同时测量某一经过态选择后的产物的角分布和三维速度分布.成像方法与第 4 章讨论的光电子成像相似,光电离产物离子在电场作用下加速后投射在维通道板上形成二维影像,再通过反 Abel 变换将其转换成可以获得离子完整信息的三维影像.

为了理解离子成像的基本要点,我们考虑一个简单的分子光离解过程.双原子分子 AB 离解成两个碎片 A 和 B,例如

$$AB+h\nu \longrightarrow AB^{*} \longrightarrow A+B+E_{T}$$

式中,E_T 是离解后释放的总的过剩能量,不包括 A 和 B 内能的平动动能.根据动量和能量守恒可得到总能量与两种产物的能量关系是

$$E_k(A)=\frac{M_B}{M_{AB}}E_T, \quad E_k(B)=\frac{M_A}{M_{AB}}E_T \tag{7.3.1}$$

式中,$E_k(A)$和 $E_k(B)$分别是光解碎片 A 和 B 的动能;M_A 和 M_B 分别是碎片 A 和 B 的质量,二者总质量 $M_{AB}=M_A+M_B$.

一般来说,从空间某点所产生的粒子会向各个方向弹射,如果速率相同弹射角度不同,从统计角度考虑,这些粒子将以出射点为中心呈球面扩散.假定一个光电离事件产生两个碎片,则两碎片在其质心坐标系中以相等动量向相反方向飞离.如果大量光电离事件(即大量分子的电离)同时发生,在没有外场影响下,所产生的碎片在速度空间形成球形分布,称为光离解过程的牛顿球.牛顿球的大小反映了反应过程的内能和平动能的关系,其在某一时刻的半径正比于碎片的速度.这样,对于

固定的总能量,初生碎片的内能越大,平动动能越小,因此牛顿球的半径也越小.

图 7.3.1 说明了光电离产生两个向相反方向飞离的碎片 A、B 的两个牛顿球. 图 7.3.1(a)的两个牛顿球上只标出了两个光电离事件,粒子 A 形成牛顿球 A,粒子 B 形成牛顿球 B,图中假定母体分子位于空间同一原点,且粒子 A 的速度大于 B,形成较大的牛顿球. 由动量守恒可知,粒子 B 的质量大于 A. 图 7.3.1(b)绘出的是大量分子光电离而构成一个完整的牛顿球 B. 南北两级的粒子分布较大,该图是按线偏振光光电离,光碎片按$\cos^2\theta$的角分布规律绘制的. 这是因为在线偏振光作用下,产物的角分布将不会是各向同性的. 光解碎片的速度矢量与光场的偏振方向有关,这与第 4 章讨论的光电子角分布情况类似. 离子成像实验通常使用离子空间分布的二维投影代替三维牛顿球,这好像将三维牛顿球压扁后的平面圆盘. 大量粒子分布在圆盘的边缘. 7.2.1 节所讨论的常规飞行质谱技术所探测的是一维速度分布,是根据离子在漂移管中的飞行时间来确定的,而这里所讨论的离子成像技术是要通过测量成像平面上的二维投影获得三维速度分布. 就是说,只要离子速度分布的对称轴(通常是线偏振激光偏振方向)平行于影像平面,一个二维影像就可以通过反 Abel 变换唯一确定三维角分布.

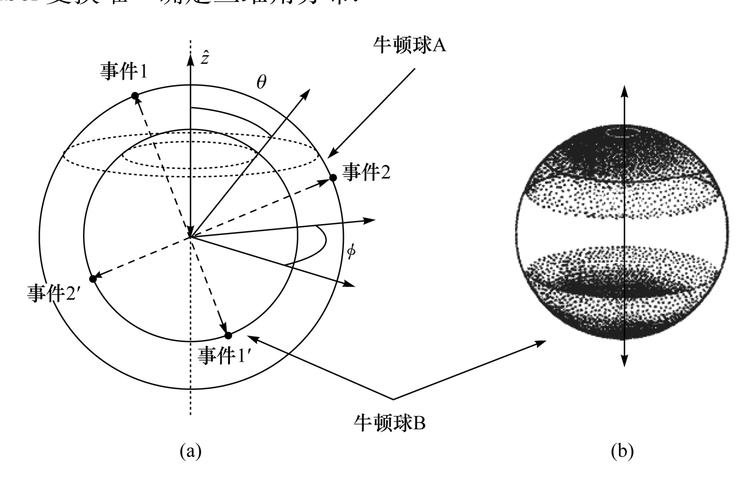


图 7.3.1　球坐标内的牛顿球[11]

(a)中示出了动量相等但方向相反的两个光离解事件,牛顿球 A 和 B 反映了两种产物粒子扩大的情况,半径大的球面 A 由质量小速度大的粒子形成;(b)大量事件的集合形成球面,这里说明的是粒子密度按$\cos^2\theta$角分布规律,南北极密度大

现在考虑一般情况. 光解后的初生碎片的动能取决于过剩的光解能量 $\Delta E = h\nu - \mathrm{IE} - E_{\mathrm{int}}$,IE 为离解能,$E_{\mathrm{int}}$表示分子碎片的内能,包括电子、振动或转动能量. 碎片的弹射速度为$(1\sim10)\times10^3\,\mathrm{m/s}$,也就是说经过 1$\mu$s 左右,碎片已扩大到直径几毫米. 在光解之后,经短时间延迟,第二束激光激发选定的分子或离子产生 REMPI,过剩的能量基本上全部被光电子以动能形式带走,这可以由动能关系式

$E_k = p/(2m)$看出. 由动量守恒,电子和离子的动量绝对值 p 相等,但离子质量 m 远大于电子的质量,所以电离后产生的离子-电子对中,电子的动能就远大于离子的动能(至少大数千倍). 这样新生离子从原点开始按球面扩大,在静电场作用下加速到无场漂移管飞向探测器. 如图 7.3.2 所示的装置,垂直于漂移管轴线的横向分量(即 y,z 方向)可以由粒子在微通道板上的落点位置直接测得,轴向速度分量(x 分量)不能直接得到,但因速度分布是关于 z 轴对称的,所以 x 分量并不包含更多的速度信息,但在离子影像中产物的三维分布是投射到二维位置敏感探测器. 如上所述,只要三维分布具有平行于成像平面的圆柱对称轴的情况,初始三维分布信息可以由 Abel 逆变换从二维影像中重构(参阅附录 F). 通常将激光的偏振矢量取竖直方向(z 方向),平行于探测器平面,圆柱对称轴就是 z 方向.

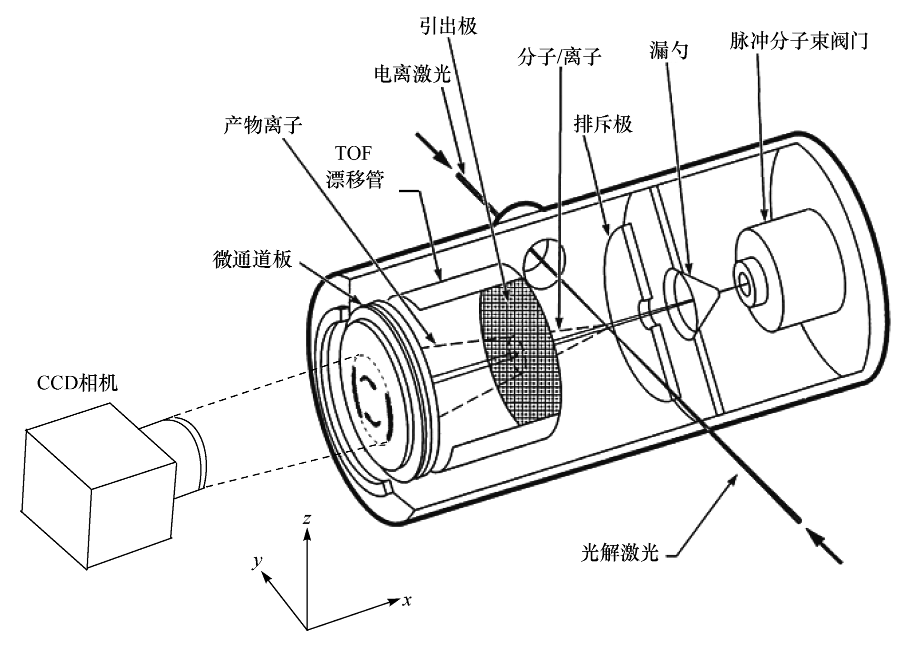


图 7.3.2　离子成像装置示意图[12]

7.3.2　第一个离子成像实验

Chandler 和 Houston 于 1987 年进行了第一个离子成像实验,获得了碘甲烷(CH_3I)的光离解产物 CH_3 的影像[13],如图 7.3.3 所示,上下亮区表示光产物的初始分布在南北极区域密度大. 其实验装置类似于图 7.3.2,实验使用波长 266nm 的紫外激光光离解 CH_3I,离解过程包括两个通道:

$$CH_3I \xrightarrow{266nm} CH_3 + I(^2P_{3/2}) \tag{7.3.2a}$$

$$CH_3I \xrightarrow{266nm} CH_3 + I^*(^2P_{1/2}) \tag{7.3.2b}$$

在光解激光过后 10ns，以波长 330nm 的激光经由(2＋1)REMPI 选择性地电离特定转动态(υ＝0)的甲基(CH_3)产物，在微通道板荧光屏上探测 CH_3^* 离子的二维影像，即 CH_3 的空间分布在二维平面上的投影. 该反应主要产物通道是产生激发态 $I^*(^2P_{1/2})$的通道，比例是 80%. 又因激发态 $I^*(^2P_{1/2})$的能级高于基态 $I(^2P_{3/2})$，所以 $I^*(^2P_{1/2})$通道的 CH_3 碎片平动能小于 $I(^2P_{3/2})$通道的 CH_3. 由两个通道的 CH_3 形成两个缺损的环状影像，图中显现的是 $I^*(^2P_{1/2})$通道的 CH_3 影像，而 $I(^2P_{3/2})$通道的 CH_3 影像因其速度较大，应该离中心较远，但这一通道离解产物少得多，所以图中看不到这一通道的 CH_3 影像. 由图可见，影像强度主要分布在上下两边，这种各向异性角分布与线偏振激光的偏振方向以及碘甲烷分子的跃迁电偶极矩的方向有关. 就是说，如果电偶极矩是在激光电场振荡方向，CH_3I 分子的光吸收几率增大，而该分子电偶极矩是沿 C—I 键方向，在本实验中，激光偏振方向在图中是竖直方向，因此 CH_3I 分子中竖直取向的 C—I 键优先断裂，产生的 CH_3 碎片以$\cos^2\theta$ 的角分布规律形成影像，在 θ＝0°时强度最大，θ＝90°时强度为零.

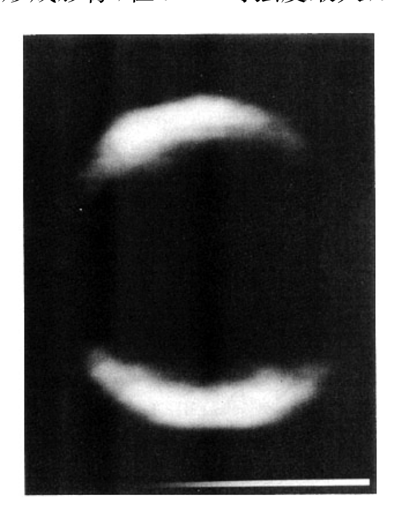


图 7.3.3　266nm 波长激光光解碘甲烷(CH_3I)分子产生的甲基碎片 CH_3(υ＝0)的三维角分布在二维成像平面上的投影[13]
激光偏振在图面的竖直方向

由此可见，这一初步实验得到的影像使人们看到离子成像技术的应用前景：第一，这是三维速度分布在二维平面上的投影，它给出了产物的速度和角分布信息；第二，所产生的离子是通过共振增强多光子电离得到的，因此可以通过态选择光电离得到所需要的产物影像，这就使得人们可以获得不同分子态的产物信息，并由动

量与能量守恒关系来推断没有被测量的产物的内能分布；第三，可以同时探测两个竞争的反应通道，本例就是产生 $I^*(^2P_{1/2})$ 和 $I(^2P_{3/2})$ 的两个通道. 下面我们将看到，由此可以测量不同通道的产物分支比.

7.3.3 内能态与速度分布的关系

现在我们来说明内能态与速度分布的关系. 考虑 CH_3I 分子的光离解过程

$$CH_3I(\upsilon=0, J=0)+h\nu \longrightarrow CH_3(\upsilon_2=1, J=0)+I+D_0+K_T \quad (7.3.3)$$

式中，$(\upsilon_2=1, J=0)$ 的意思是甲基 CH_3 处于 υ_2 简正模最低转动态；D_0 是 C—I 键的键能；K_T 是 CH_3 和 I 碎片的总动能. 我们只考虑方程(7.3.3)中 CH_3 的一个特定振动态的最低转动能态$(J=0)$. 如上所述，CH_3I 分子的两个离解通道产生的碘原子分别是较高和较低自旋轨道态 $I^*(^2P_{1/2})$ 和 $I(^2P_{3/2})$，二者能量相差 $7606cm^{-1}$ (0.95eV)，而 $CH_3(\upsilon_2=1, J=0)$ 的内能高于 $CH_3(\upsilon=0, J=0)$ $606cm^{-1}$ (0.075eV). 因此如果由态选择探测的是 $CH_3(\upsilon_2=1, J=0)$，并且产生的碘原子是 I，那么所释放的动能(测量的动能除以质量比，见式(7.3.1))就只能是 $E_T=h\nu-D_0-606cm^{-1}$；如产生的碘原子是 I^*，那么所释放的总动能就是 $E_T=h\nu-D_0-8212cm^{-1}$(1.02eV). 因此，测量某一个态选择的产物的速度就可得到另一产物相关的态分布，这里只有两种可能的碎片. 当然，如果一种产物包含大量的末态，情况就会很复杂，这就是在离子成像实验中，至少要有一种产物是处在电子基态的原因.

7.3.4 双原子分子 DI 的光离解产物成像

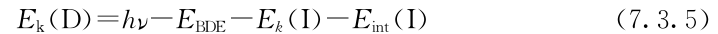
双原子分子光离解过程比较简单，光解后的两个碎片不具有振动和转动能量，因此常用双原子分子光离解离子成像实验从概念上说明影像的记录和获得分子或离子信息的方法. 例如，曾在理论和实验上对紫外光激发的 HI/DI 分子光离解进行了广泛的研究. 这里我们来简单讨论一下 DI 的光离解. DI 的分子束飞行质谱揭示了在光波长 200～250nm 光子作用下存在两个主要产物通道：

$$DI(^1\Sigma_0^+) \xrightarrow{h\nu} D+I(^2P_{3/2}) \quad (7.3.4a)$$

$$DI(^1\Sigma_0^+) \xrightarrow{h\nu} D+I^*(^2P_{3/2}) \quad (7.3.4b)$$

式中，I 和 I^* 分别是碘分子自旋轨道基态和激发态. 激发态比基态能量高出 0.94eV. 跃迁过程包括一个最低能量的平行跃迁 $^3\Pi_0^+ \leftarrow {}^1\Sigma_0^+$ 及两个垂直跃迁 $^3\Pi_1 \leftarrow {}^1\Sigma_0^+$ 和 $^1\Pi_1 \leftarrow {}^1\Sigma_0^+$. 碘化氢紫外光离解过程的产生是通过水平跃迁$(\Delta\Omega=0)$到达 DI 的 $^3\Pi_0^+$，再离解成 $D+I^*$ 态的过程；另一通道是通过垂直跃迁$(\Delta\Omega=\pm1)$到达 DI 的 $^1\Pi_1$ 态，再离解成 D+I；所涉及的电子态如图 7.3.4 所示. 由两个通道产生的 D

原子的平动能量是不相同的，因为两个通道产生的碘原子处于不同的自旋轨道态. 母体分子 DI 的内能可以忽略，初生 D 原子的动能由下式给出：



$$E_{\mathrm{k}}(\mathrm{D})=h\nu-E_{\mathrm{BDE}}-E_{k}(\mathrm{I})-E_{\mathrm{int}}(\mathrm{I}) \tag{7.3.5}$$

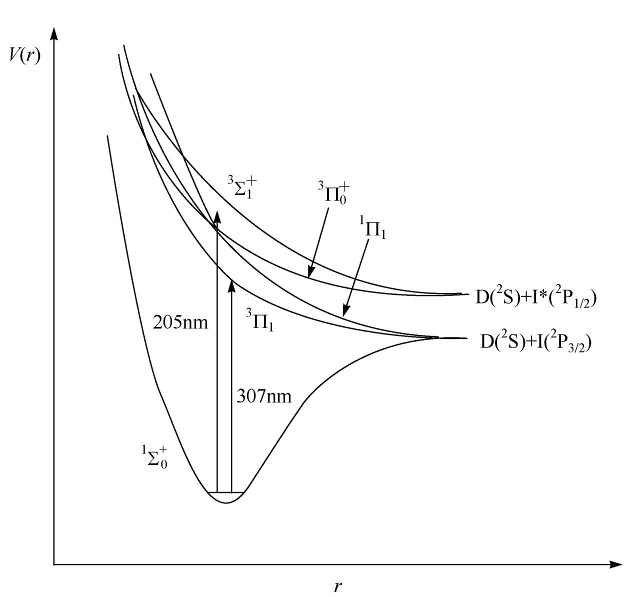


图 7.3.4　DI 分子与紫外光解有关的势能曲线

激发态 $^1\Pi_1$ 和 $^3\Pi_1$ 收敛于基态 I 原子 $\mathrm{I(^2P_{3/2})}$，而激发态 $^3\Sigma_1^+$ 和 $^3\Pi_0^+$ 导致激发态 I* 原子 $\mathrm{I^*(^2P_{1/2})}$. 产物分支比 I*/I 取决于激发态对吸收过程的相对贡献

图 7.3.5 是使用三种不同的光解能量离解 DI 分子所得到的初生 D 原子的离子影像[12]. 实验中使用单一波长的激光离解 DI 分子，同时通过（3＋1）或（2＋1）REMPI 方案使 D 原子电离. 上方的两个影像对应于波长 λ＝205.2nm(6.04eV)的光解. 图中第一列是原始数据影像，第二列是由 Abel 逆变换得到的三维影像（下面将要解释），第三列曲线是从离子影像得到的 D 原子速度分布.

我们所关心的是由此离子影像可以获得母体分子和光解产物的哪些信息.

离子加速电场沿飞行管轴向，横向（平行于影像平面）速度保持离子出射的初速度 υ 不变，与飞行半径 r 和飞行时间 t 的关系就是简单的线性关系

$$\upsilon=r/t$$

通过测量圆环的直径和离子到达探测器的时间就可以确定初生 D 原子的速度. 离子在探测器上记录的位置与其质量无关，只与速度相关.

图 7.3.5 中显示的内环表示这一通道（平行跃迁）的较慢的 D 原子影像，并显示$\cos^2\theta$ 的角分布关系. 外环相应于基态 I 的离解通道（垂直跃迁）产物，角分布关系遵从$\sin^2\theta$ 规律. 双原子分子电偶极矩 $\boldsymbol{d}$ 与离解激光偏振矢量平行或垂直时的跃

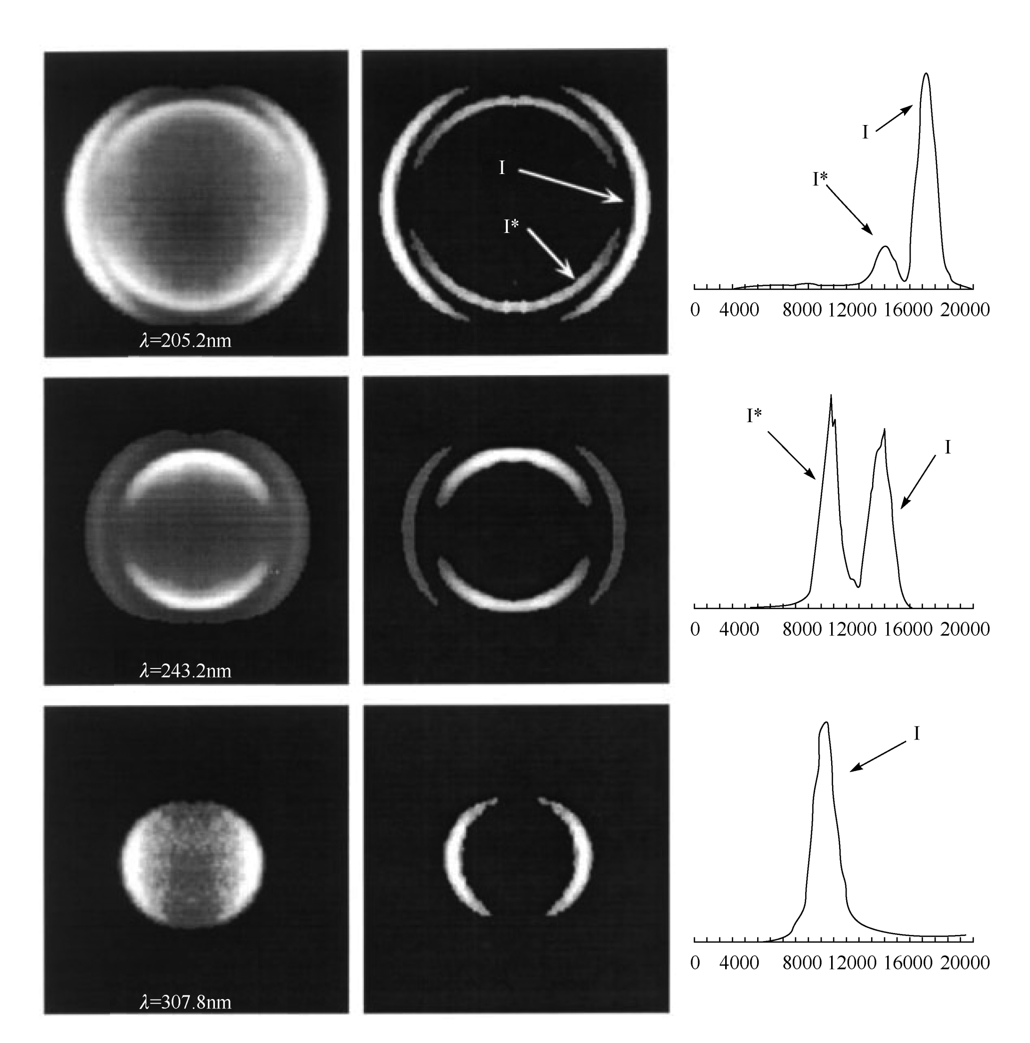


图 7.3.5　DI 分子紫外光解产物 D 原子的离子影像与速度分布[12]

自左至右：原始二维影像，Abel 变换影像和 D 原子速度分布. 自上至下三行分别对应于波长 205.2nm，243.2nm 和 307.8nm 激光光解得到的影像. 外环（$\sin^2\theta$ 角分布）对应于基态 I 的垂直跃迁通道，内环（$\cos^2\theta$ 角分布）对应于产生激发态 I^* 的平行跃迁通道

迁分别对应于平行或垂直跃迁. 光碎片的角分布也遵从前述的光电子角分布关系（（式 4.2.5））

$$I(\theta)\propto 1+\beta P_2(\cos\theta) \tag{7.3.6}$$

式中，二阶勒让德多项式

$$P_2(\cos\theta)=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$$

θ 是激光偏振矢量与粒子出射方向的夹角；β 是描写角分布的非对称参数，取值范

围是$-1\leqslant\beta\leqslant2$. 当$\beta=2$时,由式(7.3.6)得到$I(\theta)\propto\cos^2\theta$. 这种情况说明分子电偶极矩 **d** 是在激光电场振荡方向,也就是电偶极矩 **d** 在激光电场振荡方向($\theta=0°$)的分子离解几率最大,如图 7.3.6(a)所示. 当$\beta=-1$时,$I(\theta)\propto\sin^2\theta$,这时分子电偶极矩 **d** 与激光电场振荡方向垂直,也就是电偶极矩与激光偏振方向垂直($\theta=90°$)的分子离解几率最大,如图 7.3.6(b)所示.

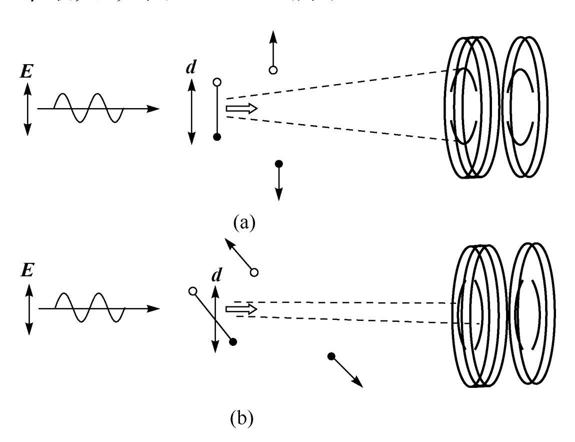


图 7.3.6　双原子分子经由平行跃迁(a)或垂直跃迁(b)的光离解

对于平行或垂直跃迁过程,电偶极矩 **d** 分别是平行或垂直于分子轴线. 光碎片沿着分子轴线拉伸方向弹射出去. 当激光偏振方向在实验室坐标中固定时,光碎片的角分布是各向异性的. 使用位置敏感探测器(带荧光屏的双层微通道板)测量碎片的速度和角分布

由此可知,在 DI 的光离解实验中,激发态 I^* 的产物通道跃迁是平行跃迁,基态 I 的离解通道属于垂直跃迁.

图 7.3.5 的右边曲线是从离子影像得到的 D 原子速度分布,当然也可以等效地使用能量分布图. $D+I^*$ 通道的产物碎片的速度较小(即动能较小).

另外,由所测量的速度及光子能量可以得到键离解能. 本实验三个波长光电离所得到的平均离解能是$E_{BDE}\approx3.05eV(\sim24955cm^{-1})$.

图 7.3.5 中第二行和第三行的影像分别是对应于波长 243.2nm 和 307.8nm 的激光产生的光离子影像. 右方的三个曲线图是速度分布图,横坐标为产物初始速度,即同心环的半径,纵坐标是不同半径上的离子总数. 由速度分布图可看出,两个通道产物分支比 I^*/I 随光波长而改变,也就是随光解能量的改变而变化. 在波长 307.8nm 时,即最低光解能量时只探测到 I 通道,图中只有一个角分布$\sin^2\theta$的单环. 由此可计算产物分支比 I^*/I,在波长 205.2nm 时 $I^*/I=0.25$,波长 243.2nm 时为 1.25.

现在简单说明图 7.3.5 中第二列由 Abel 逆变换得到的三维影像与第一列原始数据影像的关系. 图 7.3.7 直观地说明了光解离子原始数据三维影像(a)、二维投影

(b)及由 Abel 逆变换重构的三维分布(c). 图 7.3.7(a)是按$\cos^2\theta$角度关系分布的三维图,球面上黑点密度大小表示离子角分布的方向变化,角分布是圆柱对称的,z 轴为对称轴. 也就是说,角分布不随极坐标中方向角 ϕ 变化. 图 7.3.7(b)是在探测器上记录到的影像图,即离子三维空间分布的二维投影. 图 7.3.7(c)就是由图 7.3.7(b)的二维投影经 Abel 逆变换得到的重构影像. 看起来是二维影像,实际上反映的是三维分布. 通常是以通过球心的一个截面来表示,将此截面绕竖直轴旋转就是三维分布. 这就说明了只有在三维分布具有平行于影像平面的圆柱对称轴的情况下,才可由 Abel 逆变换从二维投影得到三维分布. 关于影像重构的数学方法参见附录 F.

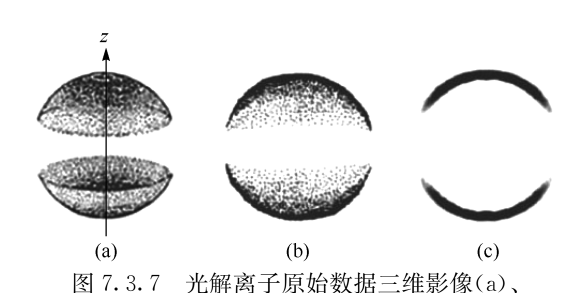


图 7.3.7　光解离子原始数据三维影像(a)、二维投影(b)及由 Abel 逆变换重构的三维分布(c)说明图

7.3.5　速度映射成像

为了从影像中获得真正的三维分布,光解产物在垂直于分子束方向的速度分量不能受引出场的影响,必须保持初始速度不变. 在上述离子成像的装置中,离子引出电极板是通过一块栅网使引出电场平行于分子束轴线来保持产物横向速度不变,但平行场会将整个电离区体积投射到探测器表面使影像模糊,而且产物在通过栅网时引起的偏转使影像畸变,能量(速度)分辨率降低,栅网还降低了离子的收集效率. 这是最早设计的离子成像装置的不足之处. 现在我们讨论一种大大改善成像质量的离子透镜聚焦方法及与此相关的速度映射成像技术.

1. 高分辨离子成像原理及实验

在成像过程中,离子的横向速度保持其出射的初速度 υ 不变,与在探测器上的落点半径 r 成正比

$$\upsilon = r/t$$

t 为飞行时间,影像半径 r 和离子速度 υ 与其动能 E_k 的平方根成正比,即

$$r \propto \sqrt{E_\mathrm{k}}, \quad \upsilon \propto \sqrt{E_\mathrm{k}}$$

离子在探测器上的落点位置与其质量无关,只与速度相关. 由此可知,如有一个理想的成像系统,就可以将离子的初始速度与探测器上的位置一一对应. 1997 年,也就是在离子成像技术发明十年之后,Eppink 和 Parker 提出了一种离子透镜聚焦方法,实现了离子速度与成像平面上点的位置一一对应关系,这一技术大大地改善

了产物成像质量[14]. 所使用的加速电场与飞行时间质谱仪相似，主要由三片带中心孔的平行电极板，即排斥极(R)、引出极(E)和接地极(G)(图 7.3.8)，将离子聚焦加速到二维探测器，这就消除了栅网电极带来的影响，达到离子聚焦的效果. 在各电极上适当设定的电压作用下，离子到达探测器的位置就只与离子的初始速度有关. 也就是说，所有具有相同初速度矢量的离子被投射到探测器上同一点. 反过来说就是影像上的每一个点的位置对应于一个速度(大小和方向)，与初生离子在电离区内的位置无关. 而具有相同速率(动能)、不同方向的离子将落在探测器表面同一半径的圆环上. 因此这一成像技术被命名为速度映射成像(velocity map imaging，VMI). 这一突破性的改进大大提高了影像的速度分辨率，也就是动能分辨率. 原则上只取决于微通道板的分辨率以及 CCD 像素元的尺寸，消除了激光原子相互作用区的体积以及离子速度的分散对分辨率的影响. 实际上离子在探测器上形成的圆环宽度小于 100μm. 这一重大改进在分子反应动力学领域掀起了产物速度映像的研究热潮. Eppink 和 Parker 按照离子透镜聚焦方法改进的实验装置如图 7.3.8 所示. 图中文字说明了本实验静电极板所加电压及几何参数等. 竖直方向偏振的激光束垂直于纸面，在排斥极和引出极之间与分子束交汇(标记⊗). 排斥极和引出极之间的电场将扩大的离子球迅速加速到无场飞行管道(TOF 区)，投射到微通道板探测器，由一 CCD 相机摄取荧光屏上的影像. 为了使离子透镜达到最佳聚焦效果，通常需要用 Simion[15] 软件对各极板的几何及电压参数事先进行模拟设计.

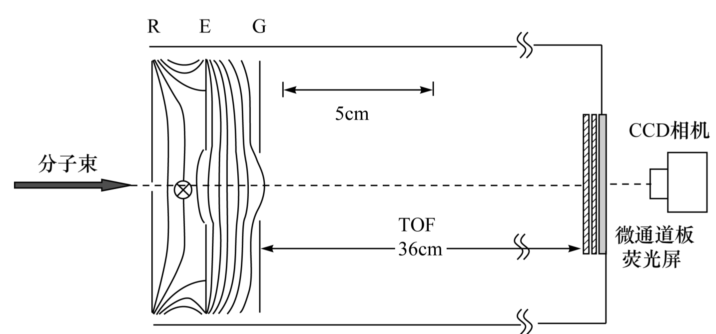
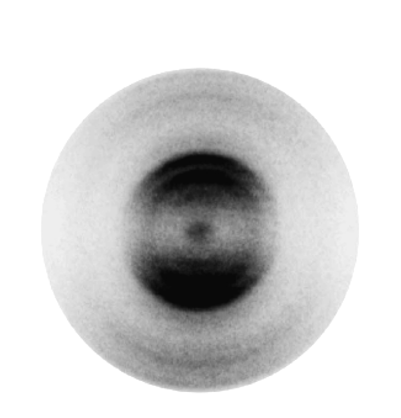


图 7.3.8　离子透镜聚焦成像装置示意图[16]

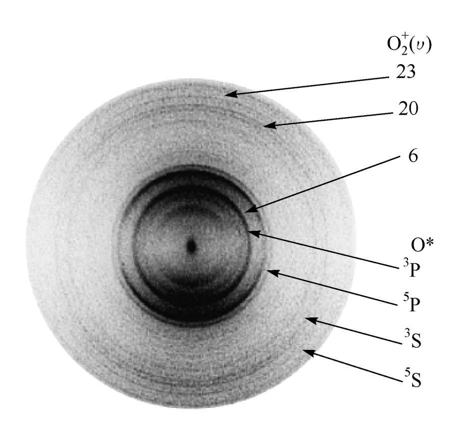
R-排斥极；E-引出极；G-接地极. 各极板直径为 70mm，中心孔径：R 为 1mm，E 和 G 为 20mm. E 板与 R 板、G 板间距都是 15mm. 各极板电压：R 为 4000V，E 为 2820V，G 为 0V. 双层微通道板荧光屏有效面积为 40mm. 电力线说明了离子透镜的聚焦情况. 激光束在竖直方向偏振，垂直于纸面入射(标记⊗)，与分子束相交

为了说明速度映射成像的高分辨离子速度影像的特点，Eppink 和 Parker 研究了分子氧 O_2 的光离解光电离的不同通道的速度分布. 首先通过(2+1)共振多光子过程将分子氧 O_2 以 225nm 激光双光子激发到 $3d\pi(^1\Sigma_{1g}^-)$ 里德伯态 $\upsilon=2, N=2$ 的能级，再由第三个光子使其离解，得到了氧离子 O^+ 不同电离通道产物的速度

及角分布. 图 7.3.9是用栅网电极的离子成像方法和静电透镜聚焦方法得到的氧离子 O^+ 的两个影像比较. 图 7.3.9(b)比图 7.3.9(a)的分辨率明显提高,甚至间隔小于 100meV 的能量通道也可以分辨. 由不同通道产生的 O^+ 具有不同的初始动能,图中各个同心环反映了不同的电离通道. 中心点是初速度为零的离子影像,最外环属于速度最大(～3250m/s)的 O^+ 影像,大多数环按照$\cos^2\theta$分布. 相应于形成 O^* 原子的几个环的位置以及对应于中间 $O_2^+(\upsilon)$态的几个环如箭头所示. 实验也探测了电离过程产生的电子影像,这里未给出. 在探测电子影像时,排斥极和引出极需加负电压.



(a) 栅网电极的离子成像方法得到的O^+影像



(b) 静电透镜聚焦方法得到的D^+影像

图 7.3.9　O^+ 影像(b)比(a)的分辨率明显提高[14]. 相应于形成 O^* 原子的几个环的位置以及对应于中间 $O_2^+(\upsilon)$态的几个环如箭头所示[16]

2. 由电子速度影像获得原子自电离衰变分支比

上面讨论了用离子透镜聚焦方法获得高分辨离子影像的原理与实验. 现在介绍通过电子速度影像获得原子自电离衰变分支比的一个实验[17]. 该实验采用三步孤立实激发的方式(见 3.4.1 节)将铕(Eu)原子从基态 $4f^7 6s6s\,^8S_{7/2}$ 经中间态 $4f^7 6s6p\,^6P_{5/2}$激发到 $4f^7 6s8s\,^8P_{7/2}$里德伯态. 然后再进一步激发到 $4f^7 6p_{1/2}(J=3)8s$ 和 $4f^7 6p_{1/2}(J=4)8s$ 自电离态. 处于该自电离态的 Eu 原子极不稳定而迅速向较低能量的离子态 $5d(^9D)^+$,$6s^+(J=3)$和 $6s^+(J=4)$衰变而产生离子-电子对. 通过探测出射电子来获得 Eu 原子三个通道自电离衰变的分支比. 实验方法与上述离子成像实验类似,但此处是使用了在离子透镜的基础上设计的电子透镜系统。如上所述,在探测电子时,排斥极和引出极(采集极)需加负电压. 为了达到最佳聚焦效果,透镜中的极板尺寸、电压等参数也是使用 Simion 应用程序模拟电子在电场中的飞行轨迹设计出的,如图 7.3.10 所示.

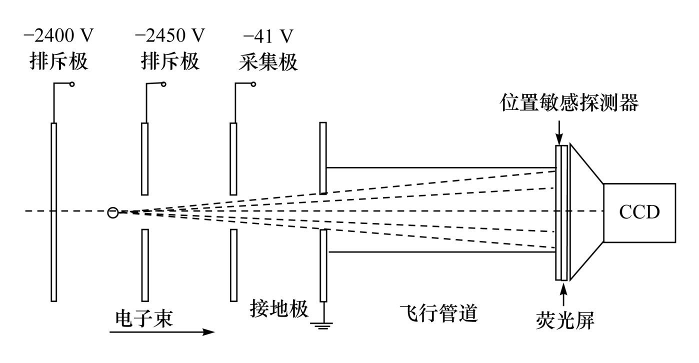


图 7.3.10　电子透镜成像原理示意图[17]

图 7.3.11(a) 是采用 VMI 技术得到的 Eu 原子自电离弹射电子影像. 图中不同半径的圆环对应于不同动能的电子，每一幅影像数据都是通过发射 1600 次光脉冲累积叠加的结果，以确保覆盖出射电子所有方向的分量，同时消除背景噪声对信号的影响. 图 7.3.11(b)是使用电子原始影像(a)的数据用 BASEX①Abel 变换方法进行影像重构得到的[18]. 图中可以清晰地看见外侧的双环以及内侧的单环结构，这三个圆环归因于上述三个衰变通道产生的光电子影像.

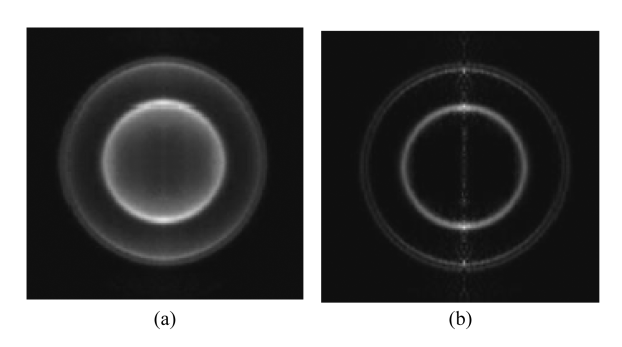


图 7.3.11　Eu 原子自电离衰变弹射电子的原始二维影像(a)及 Abel 逆变换影像(b)[17]

如前所述，影像半径 r 与离子(或电子)动能 E_k 的平方根成正比

$$r \propto \sqrt{E_k}$$

图 7.3.11 中某一圆环上的电子具有相同的动能，对应于外环的电子，其动能大于内环的电子. 由能量守恒原理，下列能量关系式成立：

$$E_{自} = E_{6s^+(J=3,4)} + E_{电}$$

$$E_{自} = E_{5d^+(^9D)} + E_{电}$$

式中，$E_{自}$ 是自电离态的能量；$E_{6s^+(J=3,4)}$ 和 $E_{5d^+(^9D)}$ 分别是 $6s^+$ $(J=3, 4)$ 和

① BASEX 来自 basic set expansion 方法[19].

$5d^+(^9D)$能级的能量；$E_电$ 是出射电子的能量. 三个通道间的衰变比就是三种能量的电子总数之比. 因此，如果测出了三种能量的电子总数之比，也就得到了由自电离态向 $5d^+(^9D)$、$6s^+(J=3)$和 $6s^+(J=4)$三个能态衰变的分支比. 为此，我们首先需要作出电子能量（速度）分布曲线，如图 7.3.12 所示. 图中的三个峰对应于图 7.3.11(b)中的三个环，图中所标记的符号是各峰所对应的能级. 为了获得能量分布曲线，可以编写一个运算程序，通过读取图 7.3.11(b)的数据得到从圆心开始不同半径上的 CCD 像素元（选择一定步长）总的信号强度（即角度积分强度）. 因影像半径 r 与电子动能 E_k 的平方根成正比，所以一旦得到了信号强度（纵坐标）沿半径（横坐标）的分布，也就得到了信号强度随电子能量的分布（图 7.3.12）. 根据前面的讨论，Abel 逆变换影像图 7.3.11(b)就是圆柱对称三维速度分布牛顿球通过球心包含 z 轴的切片，角分布不随极坐标方向角 ϕ 变化，绕 z 轴旋转就得到三维分布（图 7.3.7）. 因此所得到的能量分布曲线就反映了电子数沿球半径的分布. 如果在采集电子信号时，信号强度分布正确地反映了电子数的分布，这样只要计算出峰值曲线下的面积比就可求得自电离衰变的分支比. 对于曲线面积的计算可以通过对分布曲线数据进行拟合得到. 由图 7.3.12 的分布曲线（实线）按高斯拟合（虚线）所求得的面积之比为[18] 0.53∶0.23∶0.24，这也就是本实验要确定的 Eu 原子自电离态 $4f^7 6p_{1/2}(J=3,4)8s$ 向 $5d^+(^9D)$、$6s^+(J=3)$和 $6s^+(J=4)$能态衰变的分支

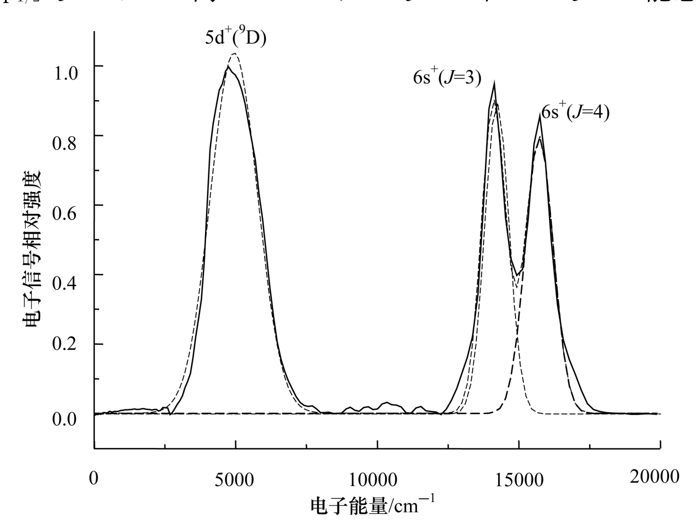


图 7.3.12　Eu 原子自电离弹射电子能量分布[17]

实线是根据 Abel 逆变换影像（图 7.3.11(b)）数据得到的结果，虚线是高斯拟合曲线.
求出三个峰值拟合曲线下方的面积之比即得到自电离衰变的分支比

比①. 7.3.4 节所提到的双原子分子 DI 光离解产物角分布遵循 $\cos^2\theta$ 和 $\sin^2\theta$ 的关系(图 7.3.5),但不随方向角 ϕ 而变化. 图中的速度分布曲线就是 Abel 逆变换影像不同半径的角度(θ 角)积分强度分布,并由此速度分布曲线得到两个离解通道的产物分支比 I^*/I.

需要说明的是,为了减小影像畸变带来的测量误差,所记录的影像强度必须反映出由多次重复光脉冲累计产生的光电子总数. 这就要求每一个光脉冲产生的电子在荧光屏上的落点不能重叠,可通过调整激光强度和原子密度来实现. 另外,为了避免漏计数、提高信噪比,还要考虑 MCP 的电压及 CCD 的阈值等参数的选择. 关于这方面的技术细节,可参阅 4.5.2 节以及 8.1.2 节.

7.3.6　光电子-光离子符合技术

本节简单介绍光电子-光离子符合(PEPICO)技术,它是离子质谱和光电子谱技术相结合,通过同时检测单次光电离事件中产生的光电子和光离子研究离解动力学的实验方法. 这种方法有利于研究分子的电离-离解过程. 可以得到产物离子的内能分布、产物通道的分支比、电离衰变速率等离解动力学信息. 量子态选择的离子制备对研究离解动力学过程有重要意义. 早期的分子电离方法,因离子内能态分布范围宽(如电子碰撞)或能量很低(化学或电场离化等)等,远不能满足离解动力学研究的需要,而 PEPICO 技术被认为是研究量子态分辨的离解动力学的有效实验方法之一.

考虑双原子分子 AB 在能量为 $h\nu$ 的光子作用下的光电离过程

$$AB + h\nu \longrightarrow AB^+ + e^- \tag{7.3.7}$$

其能量守恒关系为

$$E_{int}(AB^+) = h\nu - IE - KE(e^-) \tag{7.3.8}$$

式中,$E_{int}(AB^+)$为分子离子的内能;IE 为分子的电离能;$KE(e^-)$为释放的光电子平动能. 母体分子 AB 的内能可忽略,离子的动能远小于电子的动能(见式(7.2.3)),也忽略不计. 因离子的能级结构(电子、振动、转动),式(7.3.8)中的内能态分布在一定宽度的区域,所以只要测量了电子的动能分布,也就得到了同一光电离事件产生的与该电子相符合的离子的内能分布. 这就是 PEPICO 技术的基本概念.

在 PEPICO 测量中,电子和离子在同一电场作用下向相反方向飞行到达各自的探测器. 前面已经说明,单次光电离产生的电子-离子对,因动量守恒,电子的速度远大于离子的飞行速度,而电子在电场中的加速度又远大于离子(加速度反比于质量). 相对于离子到达探测器的时间,电子的飞行时间要小三个数量级. 这样就可

---

① 文献[17]给出的比值有误.

以把电子到达探测器的时间作为电离事件的起点，经过一段时间后，与该电子相符的离子到达探测器，形成一次符合事件. 与电子相符的离子到达探测器的时间是固定的，而其他离子到达探测器的时间是随机的，所以如果将选定离子的测量多次重复并累加，这样待测离子的信号逐渐增强，其他离子的信号因到达探测器时间的分散将形成背景信号. 累积测量次数越多，信噪比越高. 这样，不同质量的离子在电场作用下因加速度不同，以不同时间到达探测器，就可判断不同质量的离子. 因此可用于混合物气体分子的离解动力学实验研究.

PEPICO 测量早在 20 世纪 70 年代已开始广泛应用[20-22]. 早期使用的 PEPICO 探测方法是固定光子能量，由电子能量分析器探测不同能量的电子达到符合测量，这种方法的主要缺点是电子和离子收集效率及能量分辨率很低. 此后的一个重要进展是 de Bruijn 和 Los 将微通道板作为时间和位置敏感探测器来同时探测两个相关的离解碎片[23]，直接测量了碎片的能量和动量，所得到的时间和位置分辨率分别达到 0.5ns 和 100μm. 后来这一技术被 Continetti 等[24]采纳并加以改进，测量了 N_3 的光离解截面，观察到第一电子吸收带预离解，得到了高分辨转动态结构的预离解谱. 由飞行时间测量的光碎片动能确定了 N_3 的最低离解通道.

PEPICO 探测技术使用固定光子能量的光源，通过选择不同能量的光电子及与其相关的离子进行符合测量. 离子的飞行时间是通过测量电子和离子到达各自探测器的时间差来确定的，电子和离子的飞行时间大约分别在 0.1μs 和 10μs 量级. 当总电离速率较低时，如 10000s^{-1}，出现光电离事件的平均时间间隔就是 100μs. 因此每次符合事件在下一个电离事件开始之前已经结束. 但是如果离子产生的速率过大，如 $10^6 s^{-1}$，光电离事件的平均时间就只有 1μs，这就出现了误符合事件. 因此通常使用的每秒几十次的重复频率激光脉冲光源功率大，每个光脉冲产生的离子太多，而且脉冲间隔太大，不能用于 PEPICO 技术，除非使用极高重复率，如 2.2kHz 或 5kHz 的飞秒光脉冲[25].

使用连续可调光源的阈值光电子-光离子符合技术（TPEPICO）[21,22,26]大大降低了误符合事件的概率，有效地提高了电子的收集效率及能量分辨率. 这是将零动能光电子探测技术（见 7.2.2 节）与 PEPICO 相结合的实验方法，是将波长连续可调的光源（如紫外光栅调谐的同步辐射光）在分子的某个电离阈值附近扫描，选择性地探测零动能电子以及与其相关的离子进行符合测量. 这时母体离子的内能等于光子能量减分子的电离能，即 $E_{int}(AB^+)=h\nu-IE$. TPEPICO 技术广泛应用于态选择单分子离解动力学研究，大多数 TPEPICO 实验的主要目的之一是精确获得分子的电离能和离子的离解限. 当需要从其他离子中鉴别特定的离子信号时也需要使用 TPEPICO 技术. 但如 7.2.2 节所述，因直接电离或自电离等仍会产生具有一定动能的电子（热电子），所以零动能电子的信号仍然要受到热电子的干扰，同时电离激光束的有限尺寸还会引起电子的速度弥散. 例如，在光束直径 1mm、加速

电场 20V/cm 的条件下，电子的速度弥散就是 2eV. 为了解决这一问题，该技术的进一步发展就是引入前面讨论的速度映像技术来分离不同速度的电子，排除热电子的干扰，提高零动能电子的收集效率[27,28]. 使用这种速度聚焦方法，在适当设计的加速电场作用下，零动能电子通过一面具小孔到达探测器，而具有与飞行管道轴线垂直分量的热电子被面具阻挡，使热电子与零动能电子分开，这不仅大大提高了零动能电子的收集效率和能量分辨率，而且可以精确获得离子动能分布及角分布的信息. 关于 PEPICO/TPEPICO 技术的详细讨论可参阅有关文献，如文献[26]、[29]和[30].

7.4　红外多光子激发与离解

本节所涉及的内容是分子的红外多光子过程. 在强红外辐射场作用下，分子几乎同时吸收若干个光子后所引发的过程称为红外多光子过程. 多光子过程中的强耦合现象对研究分子的光吸收、光发射以及能量转移等现象十分重要. 分子红外多光子过程的研究不仅具有重要的科学意义，如通过强激光“超激发”研究分子在高振动激发态的特征等；而且在激光选择性激发分离同位素以及激光提纯高纯物质和定向控制的激光化学合成等方面都有重要的应用价值.

在红外多光子过程的研究中，早期使用单频激光多步激发分子，但由于振动能级的非谐性，难于使单一频率与分子的最低几个分立振动能级产生共振，因此效率不高，且所需激光能流密度较大. 本节所讨论的几个专题是使用多频 TEA CO_2 红外激光同时辐照分子，这一方法显得更加有效，因为多频激发有可能使各个频率分步地与分子的几个低的振动能级共振，从而大大地提高了离解选择性和产率；也容易使分子达到很高激发态，有利于人们研究分子的高选择性离解过程的机制. 本节将介绍分子的激光选择性激发与同位素分离，在多频强红外激光脉冲作用下氟利昂分子红外多光子离解过程中的非线性离解特性、能量转移、激发态自由基的形成几个专题的研究方法与结果.

7.4.1　分子的光选择激发与同位素分离

1971 年，人们在实验中观察到某些分子在脉冲 CO_2 激光场中的发光现象(荧光或磷光)，提出了多原子分子在强红外激光场中可以吸收足够的红外光子而离解的可能性[31]. 当时所使用的分子包括 CCl_2F_2、SiF_4 以及 NH_3，所有这些分子在 CO_2 激光谱线某个支线的光谱区内都具有红外振动-转动吸收带. CO_2 激光的多支线输出的两个谱带的最强支线波长在 10.6μm 和 9.6μm 左右(详见附录 E)，所发出的荧光分别是由上述分子的离解产物 C_2、SiF 和 NH_2 产生的. 很明显，离解过程是同时吸收多个红外光子的过程. 根据不同的离解能和光子能量，吸收过程包含 40～50 个光子. 这一过程称为红外多光子离解.

图 7.4.1 示意地说明了这一多光子吸收过程. 频率为 ν_1 的光子与分子振动能级 $\upsilon=1\leftarrow0$ 的跃迁共振，相继吸收的其他光子像爬梯子一样不断地向高振动能级跃迁. 由于分子振动能级的非谐性(参见 7.1.2 节)，能级不是等间距的，能级越高，间距越小. 因此假如第一个 $\upsilon=1\leftarrow0$ 的跃迁产生共振，以后的跃迁都偏离共振，能级越高，共振偏离越大. 但由于每一个振动能级有着与其关联的转动能级，这些密集的转动能级在一定程度上可以补偿纯振动能级偏离共振的不利条件，分子的这些振动-转动能级可与辐射频率共振，这一现象称为振动非谐性的“转动补偿”效应. 振动-转动能级密度很高，且随着振动模的增加而增加，也就是随着分子中原子数的增加而增加. 因此这种高密度的振动-转动能级在高振动态的区域就会形成所谓的“准连续态”. 由于准连续态的存在，加上高功率激光的频带展宽效应，分子可以吸收大量红外光子而离解.

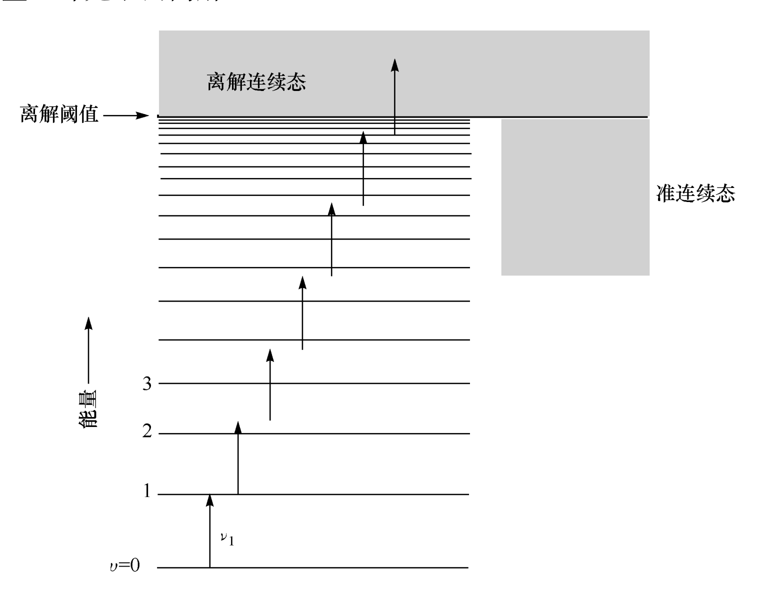


图 7.4.1　红外多光子离解振动能级示意图
图中未绘出与振动能级相关联的转动能级

到了 1974 年，人们发现了红外多光子离解过程具有同位素选择效应. 也就是说，将辐射光的能量沉积在某些特定的振动模，沿着与热解过程不同的反应通道离解分子. 例如，对六氟化硫(SF_6)分子的多光子离解产物分析指出，分子离解成 SF_4 和 F_2，而不是按照最低能量通道离解成 SF_5 和 F. 红外多光子离解过程中的同位素选择效应的一个重要应用是激光同位素分离，例如，一个早期成功分离同位素实验就是多光子离解 SF_6 分子分离 ^{34}S 同位素. SF_6 中 $^{32}SF_6$ 和 $^{34}SF_6$ 同位素分子的天然丰度分别是 95%和 4.2%，两者吸收带同位素位移为 $\Delta\nu=17cm^{-1}$. 将脉冲 CO_2 激光波长调谐到 $^{32}SF_6$ 分子的振动-转动吸收带($948cm^{-1}$附近)辐照 SF_6气体. 实验

发现随着激光辐照脉冲数的增加，$^{32}SF_6$ 分子逐渐减少，并且与总气压的减小一致. 这说明激光选择性地离解了$^{32}SF_6$分子，而$^{34}SF_6$ 的含量变化很小，所以提高了^{34}S 的浓缩系数. 如图 7.4.2 所示[32]，(a)是激光辐照前 SF_6气体的吸收谱，(b)是激光辐照后的情况. 此图清楚地显示了在足够的激光脉冲辐照后$^{34}SF_6$ 分子的含量已与$^{32}SF_6$相当了.

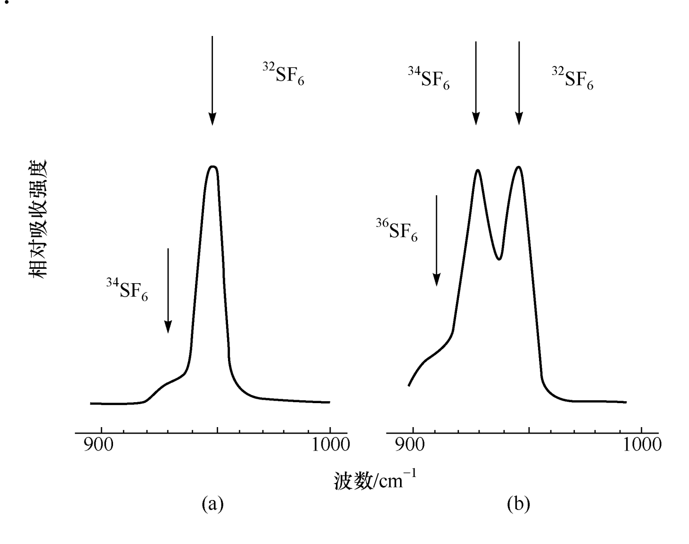
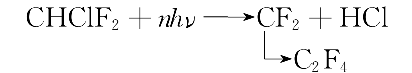


图 7.4.2　SF_6 分子的红外吸收谱[32]

(a)和(b)分别是 TEA CO_2 激光辐照前后的吸收谱. 激光波长调谐到$^{32}SF_6$ 分子的振动-转动吸收带(948cm^{-1}附近)选择性地离解$^{32}SF_6$分子，随着激光辐照脉冲数的增加，$^{32}SF_6$ 分子逐渐减少，而$^{34}SF_6$ 的含量变化很小，所以$^{34}SF_6$ 的含量相对升高. (b)表示的是辐照脉冲数使$^{34}SF_6$ 和$^{32}SF_6$ 相对含量接近时的吸收谱

自此以后，国际上许多实验室相继开展了各种不同分子的红外多光子选择性激发离解实验. 这一发现开辟了工业分离同位素的另一个可能途径，其中研究最多的是铀($^{235}U/^{238}U$)和碳($^{12}C/^{13}C$)的同位素分离. 这里我们对 C 的同位素分离进行简要说明. 两种稳定同位素^{13}C 和^{12}C 的天然丰度分别是 1.1% 和 98.9%. ^{13}C 是广泛应用在医学上多种疾病非侵入诊断和环境科学研究中非常有用的同位素. 为适应其不断增长的需求，在激光分离同位素的应用中一开始就受到人们的关注. C—F 键的振动频率位于 CO_2 激光调谐范围之内，人们根据这一事实在碳氟化合物中发现氟利昂 22($CHClF_2$)是最为适合作为大规模激光分离^{13}C 同位素的原材料. 选择氟利昂 22 作为工作物质的另一个重要原因是其价格低廉. $^{12}CHClF_2$ 分子 ν_3(1107.6cm^{-1})和 ν_8(1127.5cm^{-1})振动的同位素位移为 $\Delta\nu=20$cm^{-1}，如图 7.4.3 所示，这就使我们可以将 CO_2 激光频率调谐到$^{13}CHClF_2$ 分子的吸收带使其离解，达到分离^{13}C 同位素的目的. 红外多光子离解 $CHClF_2$ 分子产生 CF_2 自由基，再复合形成 C_2F_4. 这一光化反应过程如下(假定为单频辐照)：



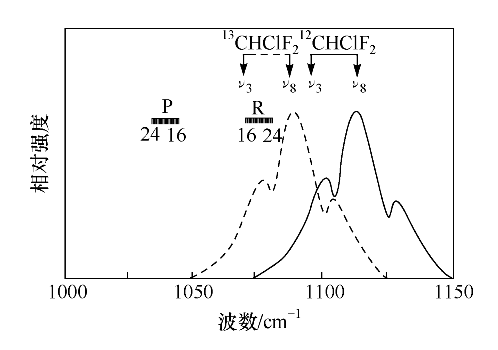


图 7.4.3 $CHClF_2$ 分子的红外吸收谱

激发 $CHClF_2$ 分子原理图，实线为 $^{12}CHClF_2$ 分子在频带 ν_3 和 ν_8 区间的红外吸收谱，虚线为 $^{13}CHClF_2$ 分子吸收谱，两种分子同位素位移 $20cm^{-1}$

我们曾经用多频 TEA CO_2 激光的 9R(16)[①]，9R(18)，9R(20)，9R(22)，9R(24)五支线组成的多频激光同时辐照 $CHClF_2$ 分子使其离解. 光化反应过程应为

$$CHClF_2 + \sum_{i=1}^{5} n_i h\nu_i \longrightarrow CF_2 + HCl$$

$$CF_2 + CF_2 \longrightarrow C_2F_4$$

这五个频率在 $1076 \sim 1081cm^{-1}$（见附录 E），正是在 $^{13}CHClF_2$ 分子的吸收谱内，而位于 $^{12}CHClF_2$ 分子吸收谱的边缘，所以应该是大部分 $^{13}CHClF_2$ 分子被离解. 由自由基 CF_2 的不同组合产生三种分子：$^{12}C^{12}CF_4$、$^{12}C^{13}CF_4$ 和 $^{13}C^{13}CF_4$. 将经过 300 个激光脉冲辐照后的样品气体送入四级质谱仪离化后产生 $^{12}C^{12}CF_3^+$、$^{12}C^{13}CF_3^+$ 和 $^{13}C^{13}CF_3^+$ 三种离子，在对应的质量数 81、82 和 83 处观察到很强的质谱峰. 测出各峰的相对值后计算出 ^{13}C 的浓缩系数达到 230，其相应产率为 40%. 为了比较，也用 9R(20)单支线辐照 $CHClF_2$ 分子 300 次，结果是单频辐照后的 ^{13}C 的浓缩系数和相应产率分别为 17 和 4.5%. 又用 9P(20)支线辐照，结果分别是 6 和 2%. 该实验和讨论的详细内容参见文献[33]. 红外多光子过程的早期研究一般都采用单频红外激光多步激发分子，振动能级的非谐性难于使单一频率与分子的最低几个分立振动能级产生共振. 虽然存在着转动补偿效应，但是效率还是不高，且所需激光能流密度较大. 所以上述的选择性激发分离同位素使用了多频激光，以明显看出比

① 9R(20)等表示 9.6μm 带的 R 支线，10R(20)等表示 10.6μm 带的 R 支线. P 支线的表示相同. 见附录 E.

单频辐照的效率高得多. 因为多频激发有可能使各个频率分步地与分子的几个低的振动能级共振,从而可大大提高离解选择性和产率. 也有用频率不同的两束红外激光辐照分子,使同位素选择激发与离解两个步骤分开. 这样既可降低激光强度,也可提高效率.

关于红外多光子离解激光分离同位素的实验只作这一原理上的简述. 下面介绍在强红外辐射场作用下,分子多光子离解过程中出现的几个反应动力学现象. 分子红外多光子过程的研究不仅在激光选择性激发分离同位素中有应用价值,而且具有重要的学术意义,例如,多光子过程中的强耦合现象有助于人们研究分子的高选择性离解过程的机制,分子的光吸收、光发射过程以及能量转移等现象. 通过强激光"超激发"分子可以研究分子高振动激发态的特征等,在激光提纯高纯物质和定向控制的激光化学合成等方面都有很好的应用前景. 下面将介绍在多频强红外激光脉冲作用下氟利昂分子红外多光子吸收峰的分裂与红移现象,电子激发态自由基的形成及其光谱特征,红外多光子离解过程中经碰撞而产生的非随机化 V-V 能量转移及非统计离解特性等.

7.4.2　红外多光子吸收峰的分裂与红移

在强红外激光场中,多原子分子红外多光子吸收测量不仅对研究多光子离解机制有着重要意义,而且在处理高强度辐射与分子振动能级之间的相互作用、高振动激发态分子的化学动力学以及分子内的 V-V 振动弛豫过程也是十分重要的. 本节通过对氘代氟利昂 123(CF_3CDCl_2)分子的红外多光子光热吸收测量,讨论分子的红外多光子吸收峰的分裂与红移现象. 发现在线性吸收谱中 $944cm^{-1}$ 处的吸收峰在多光子吸收谱中分裂为 $947cm^{-1}$ 和 $927cm^{-1}$ 两个吸收峰,同时还发现在线性吸收谱中 $986cm^{-1}$ 处的吸收峰在多光子吸收谱中出现约 $6cm^{-1}$ 的红移. 现在介绍这一实验并讨论所观察到的现象[34].

实验使用铂丝光热吸收池作为探测器测量氘代氟利昂 123 分子的红外多光子光热吸收谱,吸收了红外辐射而达到振动激发态的气体分子既可以通过分子间的 V-T 能量转移,又可以直接在探测器表面经过热弛豫而使探测器加热给出光热信号.

1. CF_3CDCl_2 分子多光子光热吸收实验

光热吸收谱实验装置如图 7.4.4 所示. 光源为一台 TEA CO_2 激光器,固定在经纬仪上的一块 100 线/mm 的金属光栅可方便地调谐激光输出波长.

实验所使用的热敏探测器是内径 26mm、长 160mm 的圆柱形玻璃管做成的光热吸收池,两端用 NaCl 片封口. 固定在玻璃管侧面的两紫铜电极相距 120mm, 0.01mm 直径的铂丝焊接在两电极上并平行于吸收池轴线. 当激光辐照样品时,由

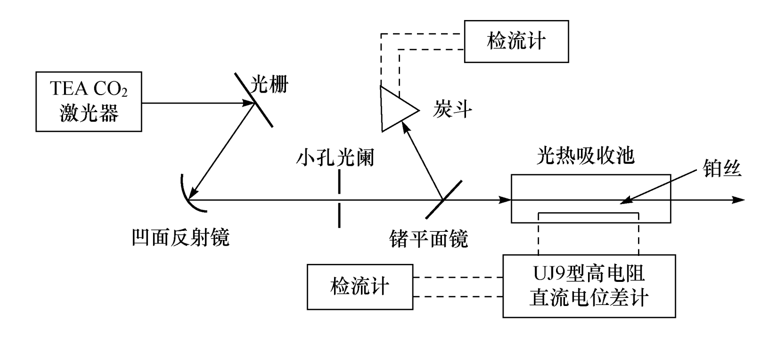


图 7.4.4 红外多光子光热吸收谱实验装置示意图

于样品在某一波长处吸收光而温度上升,利用铂丝电阻值随温度的改变获得光热信号,从而测得样品的吸收峰.

所用样品中 CF_3CDCl_2 含量为 90%,CF_3CHCl_2 含量为 10%,吸收池内充气压为 20Torr.

为了减小光束的位置与强度对光热信号的影响,需要对激光束采取一些限制措施.光束由一块焦距为 1200mm 的凹面反射镜聚焦后经一直径为 2mm 的小孔光阑进入吸收池.小孔光阑的作用是在改变激光辐照波长时使激光束与铂丝间的距离保持不变,此处大约为 6mm.实验发现光束与铂丝间距离改变时,所接收到的光热信号起伏很大.为了使测量准确,这一限制是十分必要的.另外,激光输出越强,其光束截面强区直径也越大.小孔光阑在一定程度上起到了调节光强的作用,可使照射到样品上的不同支线的光束强度差减小.另外,通过改变激光器工作电压,辐照样品的激光能量密度控制在 0.4J/cm^2 左右,这一能量密度低于 CF_3CDCl_2 的离解阈值 1.5J/cm^2.将光束能量密度改变为 0.8J/cm^2 时,所得实验结果相同.

激光辐照样品之后,光热信号通过铂丝电阻值随温度的改变由高电阻直流电位差计取出,再由光点检流计读出其相对值.同一波长的激光辐照样品三次,平均取值.

信号强度不仅与辐照样品的激光波长有关,而且与入射光强有关.采取了上述控制光束的措施以后,只能部分减小激光强度的起伏.为了进一步消除对光热信号的影响,我们对入射光强进行了归一化处理.为此,在小孔光阑与吸收池之间加一锗平面镜,使入射光束以恒定反射比射入一炭斗能量计,实时监视每个脉冲的能量值,再将所得到的光热信号按辐照能量归一化.

2. 红外多光子吸收谱与线性吸收谱的差异

实验使用 TEA CO_2 激光器常规带 00^01-10^00(见附录 E)内多支线辐照样品,所得到的光热信号随激光频率的变化关系如图 7.4.5(a)所示,图中的实验点是三

次读数的平均值并经归一化处理的数据，图上方标出了几个有关的 P 支线和 R 支线.

为了比较，图 7.4.5(b)给出了 CF_3CDCl_2 分子在相应波长范围内的线性吸收谱，该吸收谱是由 Perkin-Elmer 599B 型红外分光光度计扫出的. 与文献[35]所给出的线性谱一致，位于 944cm^{-1}(10.6μm)和 986cm^{-1}(10.2μm)的两个吸收峰对应于 CF_3CDC1_2 分子中 C—D 键对称与反对称伸缩振动.

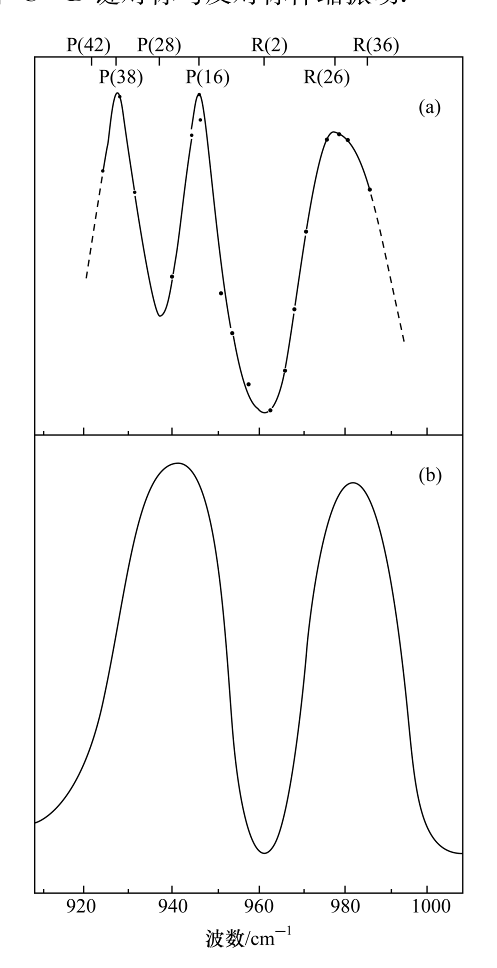


图 7.4.5　CF_3CDCl_2 分子多光子光热吸收谱(a)与线性吸收谱(b)

红外多光子吸收与线性吸收有着本质上的差别. 线性吸收是单光子过程，反映的是分子从振动能级 $\upsilon=0$(基态) 到 $\upsilon=1$ 或更高振动能级的单量子跃迁；而红外多光子吸收则要涉及 $\upsilon>1$ 的若干个振动能级甚至到准连续态的多个全同量子的多步跃迁过程. 在多光子吸收谱中常会出现一些在红外线性谱中反映不出的吸

收峰.

由图 7.4.5 可见在 980cm^{-1}附近的多光子吸收峰与线性吸收峰的形状基本一致,但稍有红移,红移量约 6cm^{-1}. 这种红移现象是红外多光子吸收的重要特征,它起源于分子振动能级的非谐性,7.1.2 节已经讨论过这一现象. 正是这一非谐性,使得多光子吸收峰向长波方向移动. 辐照样品的激光强度越高,红移量也越大.

另外,在 927cm^{-1}和 947cm^{-1}处出现两个多光子吸收峰,这与线性吸收谱完全不同. 此处的情况与 CF_3CDCl_2 分子的振-转运动所产生的科里奥利力和非谐性引起的简正振动的耦合作用有关. 这两个峰起源于 9cm^{-1}处的 C—D 键对称伸缩振动,这一振动与沿另一垂直方向的转动的组合效应便在第三个方向产生作用力,使得在该方向的振动模被激发,导致吸收峰的分裂.

研究多光子吸收谱有助于选择合适的激发频率来引发各种化学反应过程,并且有助于了解分子中 $\upsilon>1$ 的振动能级的结构,而用经典光谱学的方法则是不可能的. 这样,在多光子吸收谱中的窄共振峰的出现,可以对同位素分子进行高选择性激发,特别是那些同位素位移小于 $\upsilon=1\leftarrow\upsilon=0$ 跃迁吸收带带宽的分子.

7.4.3 电子激发态 $d^3\Pi_gC_2^*$ 自由基的形成

自由基是具有未成对电子的基团,作为化学活性的载体在化学反应中起着重要作用. 用激光诱导荧光的方法已成功地用来探测在燃烧过程、紫外和红外多光子离解过程中产生的基态自由基,但由红外多光子离解某些气体分子直接获得电子激发态自由基的现象还研究得不多,因而对其形成过程也还知道得很少. 探测电子激发态自由基并研究其成因,有助于了解某些用通常的化学方法难以研究的基本反应动力学过程.

本节介绍由红外多光子离解多原子分子获得 C_2 电子激发态自由基,并观察到斯旺带系的六个谱带的实验. 所使用的样品气体为不掺入碳氢化合物的氟利昂22,光源是一台光栅调谐的脉冲 TEA CO_2 激光器.

1. 氟利昂 22 离解产物 C_2 的荧光谱

CO_2 激光输出波长调谐在 9.6μm 带的 P(20)支线(1046.85cm^{-1}). 每个脉冲能量约 2.0J,脉宽 150ns,脉冲之间的能量起伏约 15%. 光束经焦距为 30cm 的锗透镜聚焦后辐照氟利昂 22 分子气体. 因光离解后的碎片产生的荧光经一光栅单色仪分光后由光电倍增管接收. 为了避免激光能量起伏以及随着光解产物减少荧光逐渐减弱而带来的测量误差,每一个波长读取 12 个数据,分成四组,即从短波到长波,再由长波到短波,往返四次. 每组读 3 个值,然后取平均. 考虑到光电倍增管的光谱灵敏度,每一个数据都按响应曲线进行了归一化处理. 由这些数据作出的发光光谱如图 7.4.6 所示[36]. C_2 斯旺带系的波长范围在 340～785nm,由单色仪分光

后所测到的荧光光谱与此范围相符. 图中标出的 2-0、1-0、0-0、0-1 和 0-2 五个谱带的位置与 Herzberg[37] 所给出的碳弧带光谱中 C_2 斯旺带系的五个带 4383Å、4737Å、5165Å、5636Å 和 6191Å 吻合得很好. 图中出现的靠长波方向的最后一个谱带推测应为 0-3 谱带,但碳弧带光谱中未标出此带. 根据 C_2 斯旺带系德斯兰特表[38]换算的 0-3 带的带头为 6854Å,该谱带中心与此峰所对应的位置相符. 图中显示出宽的光谱背景是在激光辐照下,炽热的碳粒所发出的连续谱.

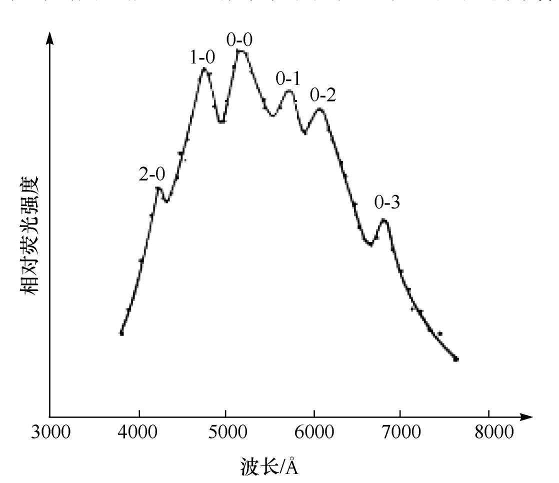


图 7.4.6　氟利昂 22 分子红外多光子离解产物荧光谱

6 个峰对应于 C_2 斯旺带系的 6 个谱带

在本实验中 C_2 的形成是由振动激发态氟利昂 22 分子与 CF_2 等含碳化合物分子经过一系列复杂的碰撞过程而产生的,其可能的反应过程如下:

$$CHClF_2 + mh\nu \longrightarrow CHClF_2^* \tag{7.4.1}$$

$$CHClF_2 + mh\nu \longrightarrow CF_2 + HCl \tag{7.4.2}$$

$$CHClF_2^* + CF_2 \longrightarrow C + CHClF_2 + F_2 \tag{7.4.3}$$

$$C + CF_2 + M \longrightarrow C_2^* + F_2 + M \longrightarrow \text{炭黑沉积} \tag{7.4.4}$$

$$CF_2 + CF_2 \longrightarrow C_2F_4 \tag{7.4.5}$$

样品经激光辐照后,由质谱仪分析发现,C_2F_4 产物很少,说明上述过程中反应式(7.4.5)是次要的,CF_2 主要参与了式(7.4.3)及式(7.4.4)反应,这与样品池内壁出现炭黑的沉积是一致的.

2. C_2^* 自由基 $d^3\Pi_g$ 态的形成机制

现在从 C_2 分子位能曲线出发来讨论电子激发态 $d^3\Pi_g$ 的形成机制[39]. 上面给出的 $CHClF_2$ 分子在强红外激光辐照下的五个主要反应过程中,式(7.3.4)是形成

C_2^* 的基本反应过程. C_2 是少数较特殊的分子之一，其激发态 $b^3\Sigma_g^-$ 与第一激发态 $a^3\Pi_u$ 的位能曲线在核间距 1.80Å 处相交. 在 $CHClF_2$ 光产物的反应 $C+CF_2+M \longrightarrow C_2^* + F_2 + M$ 中，首先形成的是 C_2^* $b^3\Sigma_g^-$ 态而不是低位的 $X^1\Sigma_g^+$ 态或 $a^3\Pi_u$ 态，然后通过 $b^3\Sigma_g^-$ 态与 $d^3\Pi_g$ 态的交点经无辐射跃迁到达 $d^3\Pi_g$ 态.

对于双原子分子，激发态位能曲线随着核间距的增加通常不与基态或较低激发态相交. 在转移反应 $A+BC \longrightarrow AB+C$ 中，AB 分子电子激发态位能曲线通常位于基态能曲线之上，产生电子激发态分子 AB^* 的激活能高于形成基态分子 AB 的激活能. 这一情况也适合于多原子分子，但对于少数分子（如 C_2，CN）则有些不同，图 7.4.7 给出 C_2 分子有关的几条位能曲线，其激发态 $b^3\Sigma_g^-$（电子组态为 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\Pi_u 2p)^2(\sigma_g 2p)^2$）与第一激发态 $a^3\Pi_u$（电子组态为 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\Pi_u 2p)^2(\sigma_g 2p)^1$）的位能曲线在核间距 1.80Å 处相交，而对于更远的核间距，$b^3\Sigma_g^-$ 态反而在 $a^3\Pi_u$ 态之下. 这样，在较大的核间距时，一个电子从 $X^1\Sigma_g^+$ 态（电子组态为 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\Pi_u 2p)^4$）或 $a^3\Pi_u$ 态的 $\Pi_u 2p$ 轨道跃迁到 $b^3\Sigma_a^-$ 态的 $\sigma_g 2p$ 轨道要增加键联. 同时从位能曲线可看出，当核间距大于 1.80Å 时，处在 $b^3\Sigma_g^-$ 态的分子比处在相同能量的 $X^1\Sigma_g^-$ 或 $a^3\Pi_u$ 态的分子具有较远的振动右转折点. 所以在含有 C 原子的反应 $C+CF_2+M \longrightarrow C_2^* + F_2 + M$ 中，只要有适当的能量，C_2 分子就优先形成 $b^3\Sigma_g^-$ 态，而不是低位的 $X^1\Sigma_g^+$ 态或 $a^3\Pi_u$ 态.

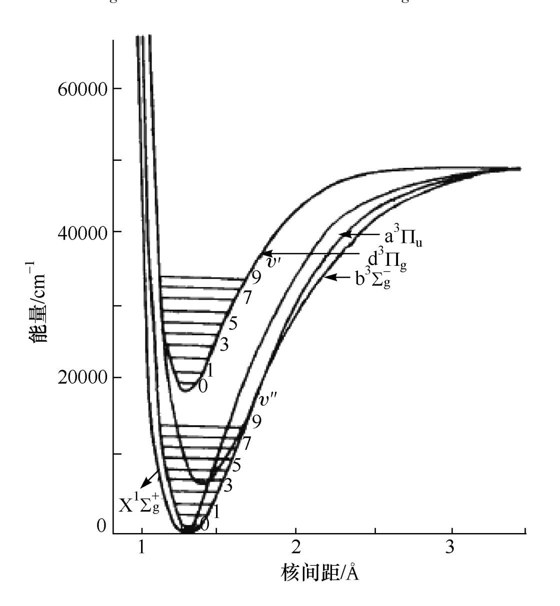


图 7.4.7　C_2 分子位能曲线

另外，从图 7.4.7 可见，$b^3\Sigma_g^-$ 态与 $d^3\Pi_g$ 态的位能曲线在大约 1.30Å 处相连，

处于这一核间距的 C_2 分子，$b^3\Sigma_g^-$ 态会影响 $b^3\Pi_g$ 态 $\upsilon'=6$ 的能级. 根据弗兰克-康登原理，从半经典观点考虑，对无辐射或有辐射跃迁，在发生跃迁的瞬时，原子核的位置和速度都不应有明显的改变. 因此可以认为 $CHClF_2$ 分子光产物的反应 $C+CF_2+M \longrightarrow C_2^* + F_2 + M$ 中，如前所述，在首先形成 C_2^* $b^3\Sigma_g^-$ 态以后，就在与 $d^3\Pi_g$ 态的交点处经无辐射跃迁的分子内 V-V 能量转移而到达 $d^3\Pi_g$ 态 $\upsilon'=6$ 的能级，这样在 $\upsilon'=6$ 的能级上就出现高粒子数反转. 某些实验已经观察到这一现象[40,41]，$\upsilon'<6$ 各能级上的分子由碰撞弛豫过程产生.

当然，由于 $b^3\Sigma_g^-$ 态与 $X^1\Sigma_g^+$ 和 $a^3\Pi_u$ 态在位能曲线谷点右方各有一个交点，因此会有部分 $b^3\Sigma_g^-$ 态的 C_2^* 分子经无辐射跃迁而变成 $X^1\Sigma_g^+$ 态和 $a^3\Pi_u$ 态. 显然，这对本节所讨论的问题没有影响，因为 $b^3\Sigma_g^-$ 态上的绝大数分子是转移到 $d^3\Pi_g$ 态 $\upsilon'=6$ 的能级，同时 $d^3\Pi_g$ 态与 $X^1\Sigma_g^-$ 和 $a^3\Pi_u$ 这两个态都没有交点，不会发生无辐射跃迁而使 $d^3\Pi_g$ 态上的分子转移到 $X^1\Sigma_g^-$ 和 $a^3\Pi_u$ 态，只能出现辐射跃迁，而从 $d^3\Pi_g$ 态向 $a^3\Pi_u$ 态跃迁所发射的光谱正是斯旺带系.

7.4.4　分子间的 V-V 能量转移

本节我们要介绍红外多光子离解过程中出现的另一个分子反应动力学现象，即分子间 V-V 能量转移. 能量转移是化学反应动力学的一个重要分支. 振动(V)、转动(R)和平动(T)自由度之间的能量转移在研究大量的非平衡系统中是一个实际而重要的问题. 一般来说，对 V-V 能量转移过程的研究比较困难，因为这个过程通常比振-转跃迁能量转移过程快得多. 历史上，用声学、红外激发、拉曼激发、电子态激发、化学激发等方法做了大量实验，取得了不少数据. 自从使用了闪光光解技术，特别是使用了激光技术以后，这些方法已成为通用而有效的技术，观察到许多新的 V-V 能量转移过程，且取得了大量新的信息. 本节介绍用多频强红外场激发氟利昂类分子，观察到该分子及其同分异构体分子之间的能量转移现象. 我们通过两个实验来说明，并讨论能量转移机理，可以确定这一分子间的 V-V 能量转移现象并非是随机产生的(非随机化的).

1. 氟利昂 113 及其异构体分子间的能量转移

用 TEA CO_2 激光 9P(24)、9P(22)、9P(20)、9P(18)四支线组成的多频强红外场"超激发"氟利昂 113 分子($CF_2Cl \cdot CFCl_2$)及其同分异构体 $CF_3 \cdot CCl_3$，使其达到高激发态. 由分解曲线明显地看到两种分子间的 V-V 能量转移.

实验样品是 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$(含量约为 37%)和 $CF_3 \cdot CCl_3$(含量约为 63%)的混合物，经冷凝、抽真空的多次循环操作以除去杂质后，充入长为 10cm、内径为 2.6cm 的玻璃吸收池，其两端用 NaCl 窗片密封，用焦距为 30cm 的锗透镜把激光

束聚焦在吸收池的中部. 将激光辐照后的样品送入 ZP4001 型四极质谱仪进行质谱分析. 无氦 TEA CO_2 激光器是由两节振荡管串联，一个球隙同步触发的. 采用 100 线/mm 的金属光栅调谐，零级输出，当光栅调到适当位置时，9P(24)、9P(22)、9P(20)、9P(18)四支线同时振荡，总能量约为 3J，能量密度约为 30J/cm^2，各支线的能量比为 9P(24)：9P(22)：9P(20)：9P(18)≈1：2：3：2，单支线输出也可获得相近的能量. 用 CO_2 激光谱线分析仪标定输出波长. 光脉冲波形无明显拖尾，其宽度为 150ns(FWHM).

$CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 及其同分异构体 $CF_3 \cdot CCl_3$ 的红外吸收谱分别如图 7.4.8(a)和(b)所示. 由图可见，在 TEA CO_2 激光这四支线输出频带范围（1043～1049cm^{-1}）

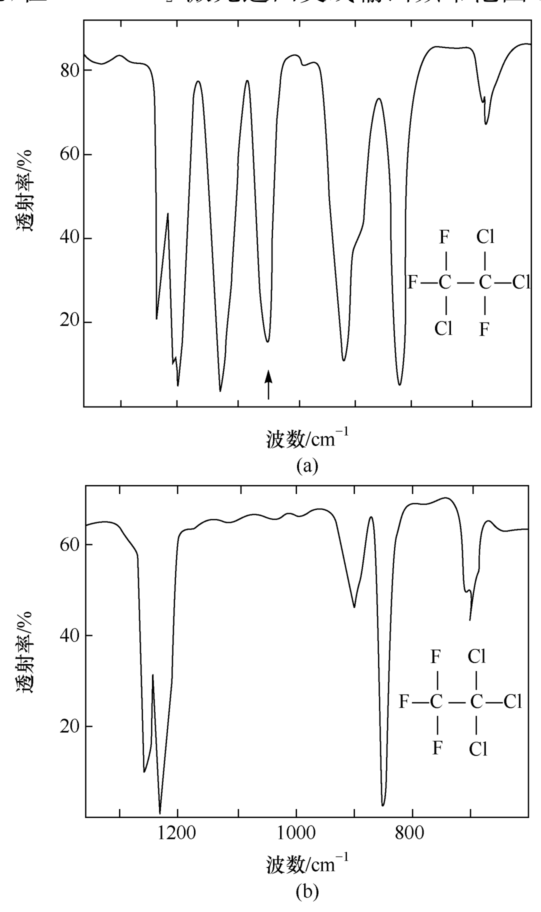


图 7.4.8　(a) 氟利昂 113 分子 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 的红外吸收谱，在 CO_2 激光 9P(18)～9P(24)四支线输出频带范围（1043～1049cm^{-1}）内有一个强吸收峰（如箭头所示）；(b) 其异构体 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子的红外吸收谱，在此频带范围内几乎是透明的

内①，$CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子能共振或近共振吸收这些频率的辐射，而 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子在此频带范围内则几乎是完全透明的.

由红外光谱得到两种分子在多频强红外场作用下的解离曲线(图 7.4.9)表明，两种分子的分解情况基本类似，但 $CF_3 \cdot CCl_3$ 的分解曲线的斜率比 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 的大. 按理说，因 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子在激光辐照频带范围内是透明的，图中的离解曲线应该是水平或接近水平的；而 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子在此区间有一个强吸收峰，曲线应该随光脉冲的增加而急剧减小，但事实并非如此. 由图可见，$CF_3 \cdot CCl_3$ 的离解速率反而大于 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 的离解速率，但是当用激光辐照纯 $CF_3 \cdot CCl_3$ 气体时，单一成分的 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子几乎不离解. 故激光辐照两种分子混合气体时，$CF_3 \cdot CCl_3$ 的离解完全是两种分子间的 V-V 振动能量转移所致. 图中还可以看出两种分子有波数比较接近的几个吸收带，这有利于分子间的能量转移. 这一实验结果表明，在碰撞过程中 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 与 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子之间犹如有一"吸管"把处于高振动激发态的 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子能量输运到 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子上，所以在分子间的 V-V 能量转移过程中，$CF_3 \cdot CCl_3$ 对 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 的"虹吸"作用增强了 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子的离解速率. 而处于激发态的 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子由碰撞产生振动弛豫又回到被激发而倒空了的能态，出现强烈的转动瓶颈效应，故 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子的离解速率随着激光脉冲数的增加而减小，即曲线斜率随激光辐照数的增加而减小. 概括地说就是，$CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子在多频强红外场的"超激发"作用下，达到高振动激发态，而一部分离解，一部分通过碰撞经 V-V 能量转移将大部分能量传给了 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子，使 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子也产生很高激发态以至离解.

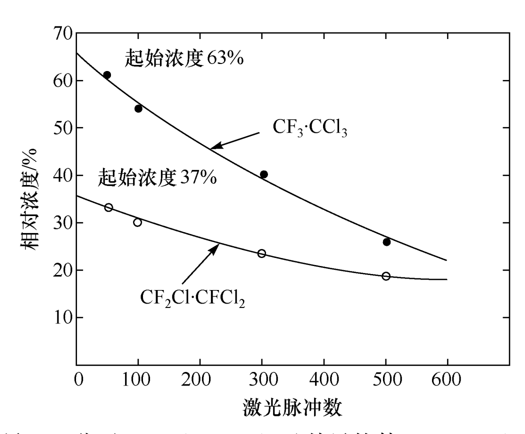


图 7.4.9　氟利昂 113 分子 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 及其异构体 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子的离解曲线

CO_2 激光 9P(18)～9P(24)四支线辐照两分子混合气体时，使 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子达到高振动激发态，通过振动模之间的耦合将能量传递给 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子，致使其离解

① 参见附录 E 表 E3.

这一过程的主要反应步骤可表示为

$$CF_2Cl \cdot CFCl_2 + \sum_{i=1}^{4} l_i h\nu_i \longrightarrow \cdot CF_2Cl^* + \cdot CFCl_2^*$$

$$CF_3 \cdot CCl_3^* + M \longrightarrow CF_3^* + \cdot CCl_3^* + M$$

式中，M 表示激发态分子或碎片离子.

由离解产物的质谱分析可见[42]，C_2F_6 的相对产量最大，所以在碰撞反应过程中起了重要作用. 碰撞能改变反应途径和分支比率. 这两个主要反应步骤是氟利昂 113 分子中具有较高键能的 C—C 键被打断，也就是说，氟利昂 113 分子的 C—F 键吸收的能量或经碰撞获得的能量在其分子内部各振动模之间经 V-V 能量转移时，更多地给了 C—C 键，在反应时间间隔内，C—C 键上沉积的能量多于 C—Cl 键上沉积的能量，所以分子内部的 V-V 能量转移是非随机化的. 故在离解过程中才能主要打断具有较高键能的 C—C 键. 否则，按照统计理论，应该主要打断具有最低键能的 C—Cl 键，上述实验结果的产生主要是由于使用了多频强红外场制备出很高振动激发态的氟利昂 113 分子，这种高激发态分子能增强振动能量向高反应通道的弛豫. 另外，具有非中心对称的氟利昂 113 分子本身结构和碰撞也有利于 V-V 能量的非随机化转移.

2. 氟利昂 123 及其氘化物分子间的能量转移

现在我们再看一个与上述类似的能量转移实验，所使用的气体样品是氟利昂 123 分子(CF_3CHCl_2)和氘代氟利昂 123(CF_3CDCl_2)的混合物. 图 7.4.10 是两种分子的红外吸收谱. 由于 CF_3CDCl_2 分子在 $944cm^{-1}$(C—D 键)处有一宽而强的吸收带，而 CF_3CHCl_2 分子在此波段是完全透明的. 我们用与上述同样的方法观察这两种分子间是否也存在相似的能量转移现象，可进一步确定并非偶然的实验结果. 首先用 TEA CO_2激光 10P(20)支线($944cm^{-1}$)辐照 CF_3CHCl_2 分子，随着脉冲数的增加，它的浓度几乎没有减少，如图 7.4.11 上方的虚线所示，直线并不完全水平，表示仍有少量分解，主要是杂质吸收或热带吸收所致[35]，这表明它对此波长的确是透明的. 如图 7.4.10(b)中吸收曲线所示，在这一频段吸收几乎为零. 但是，当辐照两者的混合物(CF_3CHCl_2 为 70%，CF_3CDCl_2 为 30%)时，不仅 CF_3CDCl_2 分子产生离解，而且 CF_3CHCl_2 分子则以更大的离解速率分解(图 7.4.11)，这说明两分子间的 V-V 能量转移过程中，CF_3CHCl_2 对 CF_3CDCl_2 存在显著的“虹吸”作用，这一现象在上面已经讨论.

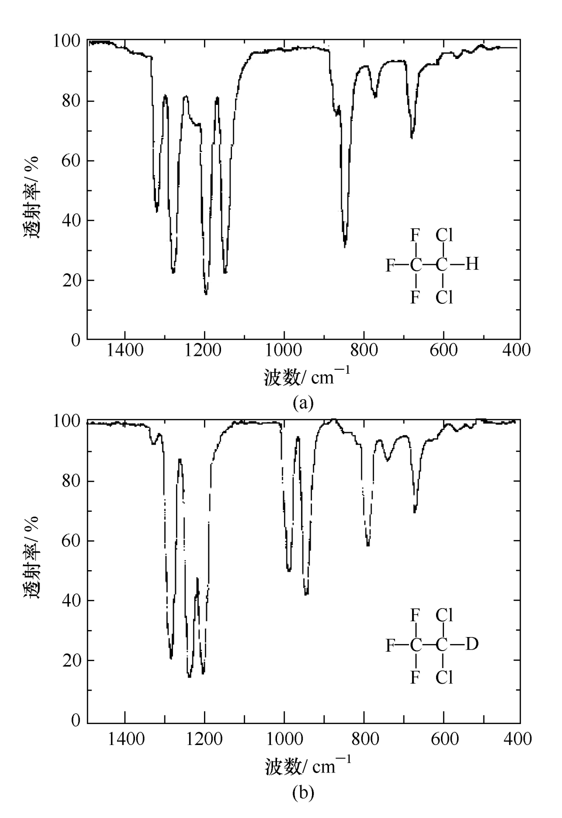


图 7.4.10　(a) 氟利昂 123 分子(CF_3CHCl_2)的红外吸收谱，在 CO_2 激光 10P(20)支线输出 944cm^{-1}频带处几乎是透明的；(b) 氘化物 CF_3CDCl_2 分子的红外吸收谱[35]，在此频段有一个强吸收峰

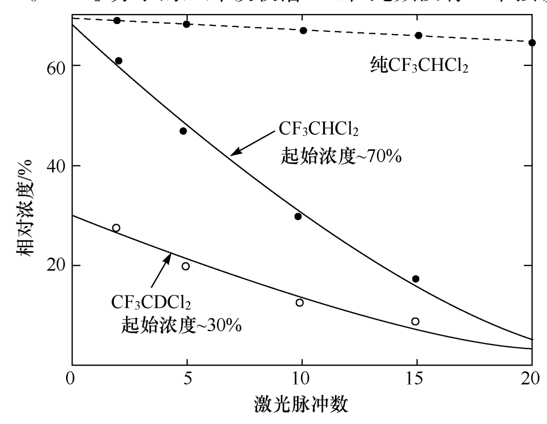


图 7.4.11　氟利昂 123 分子(CF_3CHCl_2)及其氘化物 CF_3CDCl_2 分子的离解曲线

上方虚线显示纯 CF_3CHCl_2 分子在激光辐照下几乎不离解，下方两条实线表示激光辐照两分子混合气体时的离解曲线. CO_2 激光 10P(20)支线(944cm^{-1})辐照样品，使 CF_3CDCl_2 分子达到高振动激发态，通过振动模之间的耦合将能量传递给 CF_3CHCl_2 分子，以更大的离解速率分解

3. 强红外激光场中分子的非统计离解特性

对上述两个实验中光电离产物的质谱分析发现，在高激光能流密度下，大量被打断的是具有较高键能的 C—C 键(其键能约为 90kcal/mol①)，而在低能流下，主要打断了具有较低键能的 C—Cl 键(约为 80kcal/mol). 按照热化学的规律，分子的离解首先是具有最低能量的键开裂，这种较高键能断裂的离解特性属于非统计性质的. 在一般情况下，红外多光子离解也倾向于通过最低能量通道. 如果分子具有两个以上在能量上接近的低能离解通道，在离解过程中将会产生通道竞争，其分支比在某种程序上将依赖于激光强度，它也是激光脉冲宽率的函数. 多频强红外场不仅能大大地提高离解选择性，而且能把分子激发至更高层的激发能级，这种高激发态更有利于通道竞争.

现在进一步分析上述氟利昂 113 分子 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 及其异构体 $CF_3 \cdot CCl_3$ 在多频强红外激光场中的离解情况. 为便于分析，参考两种分子的结构式：



$CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子结构式　　$CF_3 \cdot CCl_3$ 分子结构式

在用 TEA CO_2 激光 9P(24)、9P(22)、9P(20)、9P(18)四支线组成的多频强红外场辐照两种分子后，由质谱分析离解产物的分子或离子碎片后发现，主要产物是 C_2F_4、$C_2F_2Cl_2$、C_2F_6 和 C_2F_3Cl. C_2F_4 和 $C_2F_2Cl_2$，这是由于 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子中具有较高键能的 C—C 键断裂所形成的自由基 $\cdot CF_2Cl$ 和 $\cdot CFCl_2$ 经碰撞或再吸收光子后继续分解；C_2F_6 是 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子的 C—C 键断裂产生自由基 $\cdot CF_3$ 复合而成；而 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 和 $CF_3 \cdot CCl_3$ 的 C—Cl 键断裂并消去两个 Cl 原子后也会产生 C_2F_3Cl 分子.

为了证实在高能流密度激光作用下分子达到很高激发态，因通道竞争主要使较高键能的 C—C 键断裂，我们曾选取 C_2F_6 和 C_2F_3Cl 分子的碎片离子 $C_2F_5^+$ 和 $C_2F_3Cl^+$ 的相对产量作出图 7.4.12. 图中 $C_2F_5^+$ 相对产量的变化曲线说明两种情况：①表示 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 和 $CF_3 \cdot CCl_3$ 两种分子的 C—C 键被打断的程度；②表示 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 和 $CF_3 \cdot CCl_3$ 的“虹吸”作用的强弱，即分子间的 V-V 能量转移的强弱程度. $C_2F_3Cl^+$ 的相对产量表示两种分子的 C—Cl 键被打断的程度. 由图 7.4.12可见，激光能流密度较低时，$C_2F_3Cl^+$ 产量随激光能流密度的增加而增加，然后曲线出现一峰值，说明在能流密度较低时离解行为主要表现在打断两种分

① 1cal＝4.1868J.

子中具有最低键能的 C—Cl 键，若有 C—C 键开裂，可能只在 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子中进行，分子间的 V-V 能量转移虽然存在，但是不能更有效地打断 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子中具有较高键能的 C—C 键，因此，因 C—C 键开裂而产生 $C_2F_5^+$ 的产量曲线增加缓慢. 当激光能流密度增加到 20J/cm^2 左右时，$C_2F_5^+$ 的产量急剧增加，而 $C_2F_3Cl^+$ 的产量则迅速减少. 这一实验结果不仅说明了 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 分子本身已达到了很高激发态. 由于强烈的通道竞争出现，该分子中具有较高键能的 C—C 键开裂得很多，而具有最低键能的 C—Cl 键打断得少，也就是说出现了显著的“虹吸”作用，从而使得 $CF_3 \cdot CCl_3$ 分子达到很高激发态，以致出现强烈的通道竞争效应，主要打断了该分子中的 C—C 键. 随着激光能流密度的继续增加，它们的相对产量都趋于饱和. 因此，对于特定的分子，高激发态的产生和通道竞争效应的出现以及分子间 V-V 能量转移的“虹吸”作用都与激光强度密切相关，并且存在一定的阈值条件. 如果能选取最佳的实验条件，可以得到有关 V-V 能量转移的更多信息.

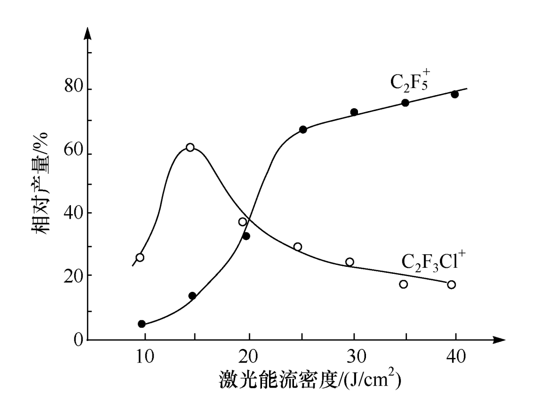


图 7.4.12　氟利昂 113 分子 $CF_2Cl \cdot CFCl_2$ 及其异构体 $CF_3 \cdot CCl_3$
多光子离解过程中，两种离子相对产量与激光能流密度的关系
样品气压：6Torr；能流密度：20J/cm^2

氟利昂 113 在多频强红外场的“超激发”作用下，能有效地把分子激发到更高层的能级上去，这种高激发态分子增强了高反应通道的离解速率. 氟利昂 113 分子的 C—C 键和 C—Cl 键被打断的相对速率是被激发能级的函数. 也就是说，分子所处的激发能级越高，则高反应通道越占优势. 从分子结构看，氟利昂 113 是非中心对称分子，不同模之间的耦合强弱存在着差异，C—F 键吸收的能量在分子内部弛豫过程中，在反应时间间隔内，C—C 键上沉积的能量多于 C—Cl 键上沉积的能量，而 C—C 键和 C—Cl 键的键能差别又较小，所以，由产物质谱的相对产量可以看出：C_2F_4 和 $C_2F_2Cl_2$ 的产量大，故 C—C 键打断得多，而 C_2F_3Cl 的产量小，故 C—Cl 键打断得少，因此，C—C 键和 C—Cl 键两反应通道有显著的通道竞争.

因此用多频强红外场离解氟利昂 113 更多地打断了具有较高键能的 C—C 键

是一种非统计离解特性. 这不仅与多频强红外场及分子本身结构有关，而且与碰撞也有关系，分子间的碰撞能改变反应途径和分支比. 上述实验样品使用的气压是6Torr，但在单频 9P(20)支线、低气压(0.5Torr)、激光能流密度 $20J/cm^2$ 的条件下做实验，得到了相反的实验结果，即产物离子 $C_2F_3Cl^+$ 远高于其他离子. 这说明，光离解作用主要是 C—Cl 键断裂.

用氟利昂 123 分子的实验得到了相同的结果. 有关各离子质谱峰的数据及详细分析可参阅文献[42]、[43].

7.4.5　红外多光子离解过程中的气相到固相转变

由上面的讨论我们看到，基于多光子吸收的激光红外光化学不同于通常的热反应过程，因而也就出现了一些尚未认识的问题. 本节再介绍红外多光子离解过程中观察到的另一个现象——用强红外激光辐照气相混合物直接获得化合物晶体颗粒的气-固相转变实验，这种方法极有希望合成某些用其他方法难以得到的化合物. 所观察到的这一现象是，使用 TEA CO_2 激光辐照三氟碘甲烷(CF_3I)与二氧化碳(CO_2)气体混合物，获得最大直径为 0.5mm 的四碘化碳(CI_4)晶体颗粒[44]. 这一结果为研究红外多光子过程中气相到固相转变的化学反应动力学过程提供了新的依据，在激光化学合成的研究中可能会有重要意义.

实验方法如下：激光光源为一台无氦 TEA CO_2 激光器，采用 100 线/mm 金属光栅调谐，零级输出，波长调谐在 9.6μm 带 9P(20)支线. 单个脉冲能量约为 2J，脉宽 150ns(FWHM). 辐照样品的重复频率为 1Hz. 样品吸收池长 10cm，内径 2.5cm，两端用 NaCl 片封口. 光束经焦距为 30cm 的锗透镜聚焦在吸收池中部. 吸收池内充入 55Torr CF_3I 及 30Torr CO_2，样品纯度均为 99.9%. 经数十次激光脉冲辐照后，在吸收池内壁布满了闪闪发光的晶体颗粒. 保持激光能量密度不变，改变混合气体压力比，得到同样实验结果，只是晶体颗粒大小有变化. 每次实验后用读数显微镜观察，所形成的最大颗粒直径为 0.5mm.

为进一步研究晶体颗粒的形成条件，我们用纯 CF_3I 气体以及 CF_3I 分别与 N_2、H_2 的混合物在同样条件下进行实验. 结果，均没有晶体颗粒出现.

根据晶体颗粒物理化学性质以及对激光辐照后的产物的质谱分析，可以判别是哪种晶体. CF_3I+CO_2 经激光辐照后出现的固态生成物只能是 I_2 或 CI_4 晶体. 粘附在吸收池内壁上的晶体颗粒肉眼观察带有明亮的金属光泽，在显微镜下观察呈红色. 在只有几十托的低气压及室温状态下放置几天无变化，即不升华. 但用 250W 红外灯照射，晶体颗粒逐渐消失. 将乙醇滴在吸收池内壁，晶体颗粒不溶解. 文献[45]和[46]指出，CI_4 晶体是明亮的红色晶体，只有在真空中加热到 90～100℃时才升华，不溶于乙醇. 上述晶体的物理化学性质与 CI_4 是一致的. 又因为 I_2 呈黑色略带金属光泽，在常压下升华，易溶于乙醇. 所以实验所得晶体颗粒不是 I_2

而是 CI_4 晶体. 用纯 CF_3I 作样品，在激光辐照下产生肉眼可见的棕红色气体，并凝结在吸收池内壁，但未出现固态颗粒，这显然是 I_2 的沉积，这一实验结果也可作为上述判断的一个补充.

两种气体混合物经激光辐照后产生固态晶体的反应动力学过程可能比较复杂，但某些过程是清楚的. 为分析反应过程，样品经激光辐照后送入 ZP4001 型质谱仪分析产物的气相成分. 反应后的气相产物经质谱分析发现在质荷比(m/e)为 119、69、50、31、16 处有贡献且基峰为 69，它们分别是 C_2F_6 和 O_2 分子的碎片离子峰. 根据质谱分析结果，CF_3I+CO_2 混合气体在强脉冲红外激光辐照下的反应方程应为

$$4CF_3I+CO_2 \xrightarrow{n_1 h\nu(9.4\mu m)} CI_4+2C_2F_6+O_2 \tag{7.4.6}$$

其中包括下列反应过程：

$$CF_3I \xrightarrow{n_2 h\nu(9.4\mu m)} CF_3+I \tag{7.4.7}$$

$$CO_2 \xrightarrow{n_2 h\nu(9.4\mu m)} C^*+O_2 \tag{7.4.8}$$

$$C^*+4I \xrightarrow{M} CI_4 \tag{7.4.9}$$

$$2CF_3 \longrightarrow C_2F_6 \tag{7.4.10}$$

$$I+I \xrightarrow{M} I_2 \tag{7.4.11}$$

在反应后的固态产物中，既有四碘化碳颗粒产生，又有碘的沉积出现. 当用乙醇进行检验时，CI_4 晶体颗粒不溶解，但沉积在吸收池内壁上的 I_2 却溶于乙醇变成了深黄色的碘酒. 我们所关心的是化合物 CI_4 晶体大颗粒的形成，本实验所产生的固态产物主要是 CI_4 晶体. 从不同气体混合物样品的实验结果来看，CO_2 对 CI_4 的形成起了重要作用，所以上述反应中式(7.4.8)和式(7.4.9)是主要的.

参 考 文 献

[1] Hollas J M. High-Resolution Spectroscopy. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1998; Fleming J W, Chamberlain J. Infrared Physics, 1974, 14: 277
[2] Schlag E W. Zeke Spectroscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 1998
[3] 魏杰，张冰，郑海洋，等. 中国科学，A 辑，2001，31(5)：474；章莲婞，魏杰，郑海洋，等. 科学通报，2000，45(16)：1785
[4] 邢小鹏，田志新，刘鹏，等. 化学物理学报，2002，15(2)：83
[5] Schlag E W, Neusser H J. Acc. Chem. Res., 1983, 16: 355
[6] Riedle E, Knittel T, Neusser H J, et al. J. Chem. Phys., 1989, 91(8): 4555
[7] Müller-Dethlefs K, Sander M, Schlag E W. Chem. Phys. Lett., 1984, 112(4): 291
[8] Morioka Y, Lu Y, Hall R I, et al. J. Chem Phys., 1996, 104: 9357
[9] Reiser, et al. Chem. Phys. Lett., 1988, 152(2,3): 119

[10] Fischer I, Linder R, Müller-Dethlefs K. Faraday Research Article, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, 90(17): 2425; Lindner R, Dietrich H J, Müller-Dethlefs K. Chemical Physics Lett., 1994, 228: 417

[11] Whitaker B J. Imaging in Molecular Dynamics, Technology and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2003

[12] McDonnell L, Heck A J R. J. Mass Spectrum., 1998: 33, 415

[13] Chandler D W, Houston P L. J. Chem. Phys., 1987, 87(2): 1445

[14] Eppink A T J B, Parker D H. Rev. Sci. Instrum., 1997, 68(9): 3477

[15] Dahl D A, Delmore J E, Appelhans A D. Rev. Sci. Instrum, 1990, 61: 607

[16] Parker D H, Eppink A T J B. J. Chem. Phys., 1997, 107(7): 2357

[17] 梁洪瑞,沈礼,荆华,等. 物理学报, 2014, 63(13): 133202

[18] 戴长建. 私人通信

[19] Dribinski V, Ossadtchi A, Mandelshtam V A, et al. Rev. Sci. Instrum., 2002, 73: 2634

[20] Eland J H D. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1972, 8: 143

[21] Stockbauer R. J. Chem. Phys., 1973, 58: 3800

[22] Baer T. //Bowers M T. Gas Phase Ion Chemistry I. New York: Academic, 1979

[23] de Bruijn D P, Los J. Rev. Sci. Instrum., 1982, 53(7): 1020

[24] Continetti R E, Mete R B, Neumark D M. 1991, 182(5): 406

[25] Davies J A, LeClaire J E, et al. J. Vhem. Phys., 1999, 111(1): 1; Vredenborg A, Roeterdink W G, et al. Rev. Sci. Instrum., 2008, 79: 063108

[26] Baer T. Int. J. Mass Spectrom., 2000, 200: 443

[27] Baer T, Sztáray B. Rev. Sci. Instrum., 2003, 74(8): 3763; Bodi A, Johnson M, et al. Rev. Sci. Instrum., 2009, 80: 034101

[28] Tang X F(唐小峰), Zhou X G(周晓国), Niu M L (牛铭理), et al. Rev. Sci. Instrum., 2009, 80: 113101; 周晓国,唐小峰,刘世林,等. 中国科学:化学, 2013, 43(12): 1700

[29] Baer T, Booze J, Weitzel K M. //Ng C Y(伍灼耀). Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters, Singapore: World Scientific, 1991: 259-296

[30] Continetti R E. Annu. Rev. Phys. Chem., 2001, 52: 165

[31] Isenor N R, Richardson M C. Appl. Phys. Lett., 1971, 18: 224

[32] Letokhov V S. Nature, 1979, 277: 605

[33] 杨立书,汪正民,刘宗才,等. 科学通报, 1988, 33(17): 1310

[34] 汪正民,杨立书,刘宗才,等. 物理学报, 1988, 37(4): 670

[35] Marling J B, et al. Appl. Phys. Lett., 1979, 34: 439

[36] 杨立书,汪正民,葛礼和,等. 中国激光, 1985, 12(7): 439

[37] Herzberge G, Mdecular Specfra and Molecular Structure. Vol. Ⅰ. 2nd ed. Toronto: D. Van Nostrand Company, Inc., 1967

[38] 郑一善. 分子光谱导论. 上海：上海科学技术出版社，1963
[39] 汪正民，杨立书，刘宗才，等. 物理学报，1987，36(3)：391
[40] Faust W L，Goldberg L S，et al. Chem. Phys. Lett.，1981，83：265
[41] Kunz C，Harteck P，Dondes S. J. Chem. Phys.，46(1967)：4157
[42] 杨立书，汪正民，吴传秀，等. 物理学报，1987，36(2)：259
[43] 杨立书，汪正民，吴传秀，等. 科学通报，1986，31(8)：632
[44] 汪正民，杨立书，刘宗才，等. 科学通报，1986，31(8)：630
[45] Cotton F A，Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York：John Wiley，1962
[46] 戴安邦，等. 无机化学教程(下册). 北京：人民教育出版社，1964

第 8 章　相关技术与实验

8.1　光电子成像实验技术

我们在 4.4.2 节简单介绍了光电子角分布成像装置. 考虑到这一实验技术应用的广泛性，本节对实验装置和技术作补充介绍.

8.1.1　微通道板探测器

微通道板是在单通道电子倍增器基础上发展起来的一种多通道电子倍增器，是以玻璃薄片为基底，用大量的特殊空心玻璃纤维压制成的一块薄板型器件(图 8.1.1)，每根空心纤维(即每个微通道)内径为数十微米，长度与直径比为 40～100. 板的厚度约 2mm，外径 5～6cm. 空心纤维的内表面采用次级电子发射系数较大的材料. 微通道的两端面用真空溅射的方法镀一层导电物质作为电极. 当微通道板两端加上 1kV 左右的直流电压时，在每个微通道内部都形成与通道中心轴平行的电场，图 8.1.1 表示这样一个微通道内的电场和电子倍增原理. 电子从通道板一端射入，在电场作用下以抛物线轨道飞行并获得加速，继而撞击通道壁产生多个次级电子. 这些次级电子在电场作用下又得到加速，再次撞击内壁打出次级电子. 如此重复多次来实现电子的倍增. 因此微通道板必须在高真空的条件下工作. 所有微通道的电子倍增的总和就产生了整个微通道板的电子增益，电子倍增系数的大小和微通道的长度 l 与内径 d 的比 l/d、次级电子发射系数以及所加高压有关，一般可达 10^3～10^4. 如将两块板串联成双层微通道板，其倍增系数可高达 10^7～10^8. 另外，由于通道的长度仅数毫米，电子在倍增过程中飞渡路程很短，电子倍增的响应时间只有 1ns 左右. 空间分辨率取决于微通道的尺寸和通道间的距离，二者都在 10～20μm.

通常微通道板与荧光屏安装成一体，出射的光电子在荧光屏上形成光电子影像，还可以将二维 CCD 阵列安装在荧光屏的后方直接进行光电信号转换. 微通道板广泛应用于光电子、光离子探测实验. 图 8.1.2 中的中心圆形物是安装在真空腔内带有荧光屏的微通道板.

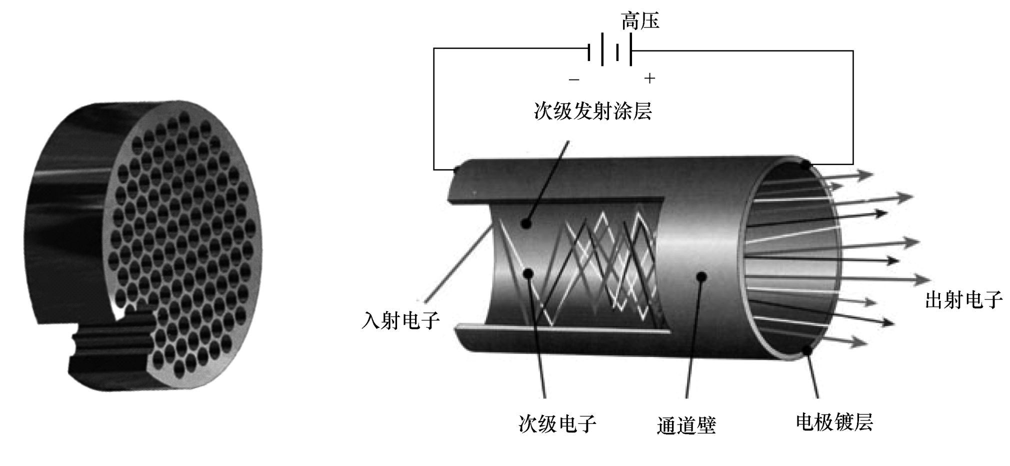


图 8.1.1　电子在微通道板通道内放大示意图

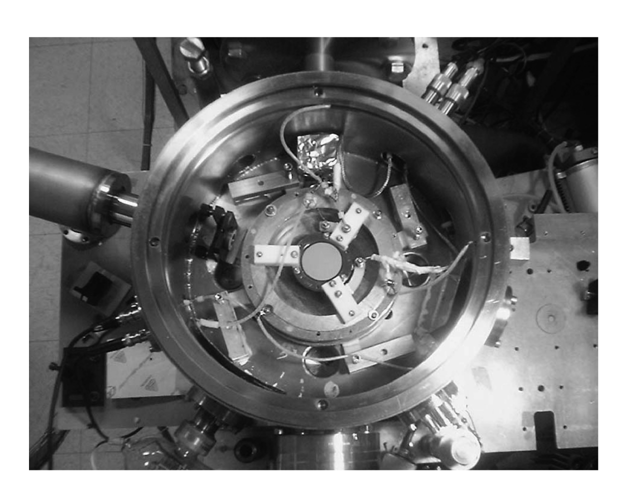


图 8.1.2　安装在真空腔内带有荧光屏的微通道板

8.1.2　光电子信号模数转换

光电子通过微通道板放大后在荧光屏上成像，由一 CCD 相机摄取影像. 我们要考虑的问题是，荧光屏上影像的强度分布以及由 CCD 相机摄取的影像是否代表光电子密度分布，这对定量分析影像十分重要. 现在我们讨论获得不失真影像的一个重要因素，这里所说的失真不是指影像畸变，而是影像各点的相对强度，也就是 CCD 的输出信号是否反映光电子在微通道板荧光屏上的强度分布. 因为每一幅影像都是通过发射几千至上万次激光收集到十几万个光电子形成的，每个激光脉冲产生的光电子控制在 10～20 个，以避免空间电荷效应的影响和光电子落点位置重叠使影像畸变. 影像数据采集过程简单说明如下.

如图 8.1.3 所示，由一光二极管产生一列与激光同步的序列脉冲，经 TTL 脉冲发生器转换成两个 TTL 脉冲序列，分别用来触发 CCD 相机和图像采集卡. 两个 TTL 脉冲序列的宽度和相对延迟时间分别可调. CCD 相机触发脉冲比图像采集脉冲序列延迟 35～40ms. 每个激光脉冲过后，摄取的影像由图像采集卡将模拟信号转换成数字信号并存入缓冲存储器. 在累积了足够的影像数据之后，视频信号被转换成 256 个电平值，即像素元的相对强度值为 0～255. 通过设置输入信号高低两个电平 U_{lower} 和 U_{upper} 可调整增益和模拟数字转换(ADC)偏置量. 正确的偏置量设置可以使 CCD 的输出信号范围与 ADC 数字化范围匹配，可以改善 CCD 的动态范围、提高性噪比. 在第 4 章涉及的实验中使用了两种不同的视频输入电压设置. 一种设置偏置量起点为“0”，如 0～80，即“0”代表 $U_{\mathrm{lower}}=0\mathrm{V}$，“80”代表 $U_{\mathrm{upper}}=0.376\mathrm{V}$，因 0～255 电平值的实际电压范围是 0～1.2V，如图 8.1.3 所示，其他值可用线性内插法得到. 另一种设置是非“0”值作为起点，如 23～40，这相应于实际电压值 0.108～0.188V.

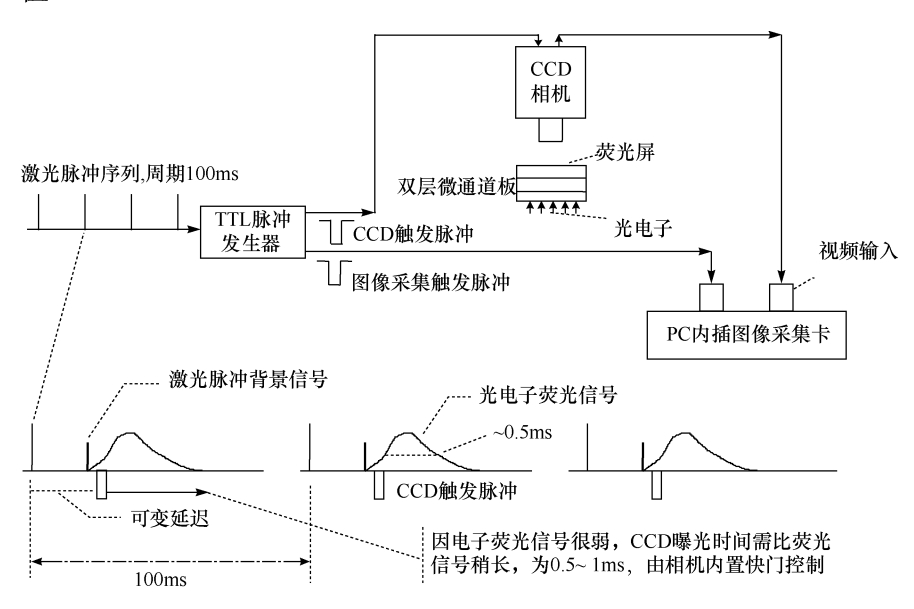


图 8.1.3　光电子成像数据采集系统略图

光脉冲频率 10Hz，通过控制激光功率等参数使每个光脉冲产生的光电子数控制在 10～20 个. 采集一幅完整的光电子影像需至少累积数千个脉冲产生的影像

由图 8.1.4(a)可见，对“0”起点设置，电压范围的下限是“0”，在这样的设置下，包括背景噪声的所有信号都被 CCD 线性地探测到，而像素元的值正比于输入电平. 对于非“0”设置，如图 8.1.4(b)所示，小于下限 U_{lower} 的信号将被截止，像素元的值为 0，而 U_{upper} 对应的像素元的值为 255，介于 U_{lower} 和 U_{upper} 之间的信号对应

的像素元的值在 0～255. 大于 U_{upper} 电压值信号饱和，即像素元的值均为 255. 所以，如下限 U_{lower} 值选得太低，背景信号增加；如该下限值选得过高，将丢失有用信息. 因此选取最佳偏置范围对获得反映光电子正确分布的影像十分重要. 在第 4 章所讨论的实验中所取最佳范围是 23～40.

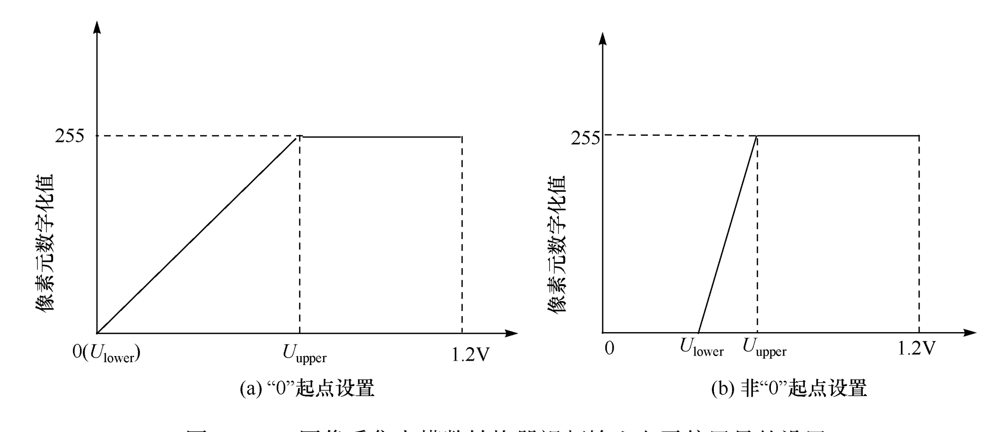


图 8.1.4　图像采集卡模数转换器视频输入电平偏置量的设置

上述数据采集过程讨论的是单个电子影像转换成 CCD 信号输出的数字化强度，即由 CCD 记录的每一个光电子在荧光屏上产生的荧光强度的输出信号，其相对强度值在 0～255，如图 4.5.4(a)所示，由图可见很强的背景噪声信号. 大量光脉冲累积所形成的影像则是所有电子产生的荧光强度的线性叠加，因此最后影像的像素元值可以远大于 255. 如 4.5.2 节已经说明这种影像数据采集方式称为线性采集方式.

另一种采集方式是，只要视频信号输入大于模数转换器中设定的门限电平阈值 U_{lower}，计算机的运算程序就将每一个亮点的强度，即 1～255，都转换成数字"1"，并将"1"置于亮点中心的像素元. 而低于门限电平阈值的信号则为"0". 图 4.5.4(b)是单次脉冲记录的光电子影像，各个电子影像高度值都是"1"，大量脉冲重复计数后积累的像素元的值实际上就是记录的光电子数. 这种探测方式所构成的影像反映了光电子在微通道板荧光屏上的密度分布，真实地记录了光电子的空间角分布在成像平面上的投影. 用这种数据采集方式所得到的影像与计算影像的数据拟合得很好，这种数据采集方式称为阈值探测方式. 因此我们都用阈值探测方式所得到的影像进行数据拟合处理来获得原子参数(参见第 4 章).

8.1.3　空间电子云的微通道板探测

本节具体介绍光电子在微通道板成像系统上的实验细节. 特别是要说明获得不失真的电子云影像所需要的技术上的考虑. 如图 8.1.5 所示，在激光-原子相互

作用区出射的光电子在直流电场 U_0 作用下通过上栅网投射到双层微通道板，并在荧光屏上成像，由固定在真空腔上方的 CCD 相机通过密封的玻璃窗口摄取影像并存入计算机.

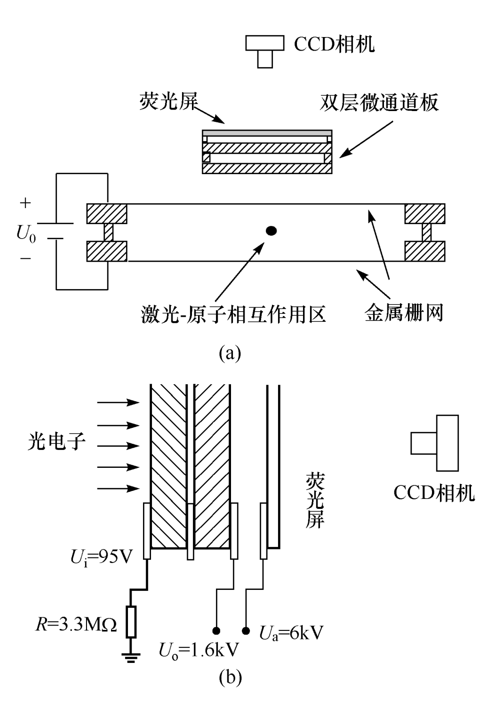


图 8.1.5　光电子成像装置示意图

(a)从激光-原子相互作用区出射的光电子在直流电场作用下通过栅板投射到双层微通道板，并在荧光屏上成像，由 CCD 相机摄取影像；(b)为微通道板电路连接图

在 4.4 节所说明的实验中，第一块微通道板输入端电压是 $U_i=95\text{V}$，第二块输出端 $U_o=1.6\text{kV}$. 从微通道板一个电子通过双层微通道板以后可以放大到包含 $10^6\sim10^7$ 个电子的脉冲电子束，在荧光屏电场作用下（电压 $U_a=6\text{kV}$），这一束电子进一步加速后撞击荧光屏产生一个亮点. 大量电子的累积就形成了一个影像，影像尺寸可以通过调节两栅板间的电压改变以满足实验的需要. 本实验所使用的微通道板荧光屏直径为 40mm，影像直径控制在 15mm 左右. 实验使用不同的光波长，通过发射 8000～25000 个激光脉冲形成一个影像. 实验中调整激光功率使每一个光脉冲产生 10～20 个光电子（可实时监视荧光屏上单次激光脉冲产生的亮点），以避免空间电荷效应和光电子落点位置重叠使影像畸变. 每一个影像包含大约10^5量级的电子.

使用微通道板探测光电子的方法最早由 Helm 等报道[1]. 为了满足不同实验的要求，需要对其结构进行改进. 最重要的考虑是所得到的影像是否包含向全空间

发射的光电子的信息,如光电子的角分布影像的失真度. 我们知道,从原点出射的电子有可能通过两条路径到达荧光屏上同一点(参考式(4.5.8)),这样影像就失真了,因为电子在荧光屏上的位置不能确定其出射方向. 这样的影像不能用于定量分析,也就是不能从影像中提取原子参数的信息. 失真的影像也不适合用于演示,对非对称的角分布失真更为严重,第 4 章所讨论的通过光电子角分布确定原子参数的实验中,这个问题特别重要,因此必须设法将这些电子在荧光屏上的落点分开,这就需要对 Helm 等的原设计进行改进. 通过多次实验发现,需要将两栅网间的距离由 10cm 减小到 1.35cm,并大大减小两栅网间的电压,使得加速场由 80V/cm 减小到 1V/cm,才成功地得到了符合要求的电子云影像.

为了具体说明,如图 8.1.6 所示,(a)是改进后的装置探测到的影像,(b)是按原设计所得到的影像. 这是以偏振面与竖直方向成 45°的线偏振光激发的光电子角分布. 从图 8.1.6(a)可清晰看到在角分布纺锤(下图)上下两区域以及腰环内光电子的落点. 影像中的中心亮点是由上纺锤区域的电子形成的,右方弥散的月牙形亮区是由下纺锤区域内的电子形成的,中间圆环就是由角分布的腰环内的电子形成的. 而按原设计装置所得到的图 8.1.6(b)则完全不能分辨. 可以想象,下纺锤区域和腰环上半部的电子形成右边亮区,而左边亮区是由角分布上纺锤区域和腰环下半部的电子形成的.

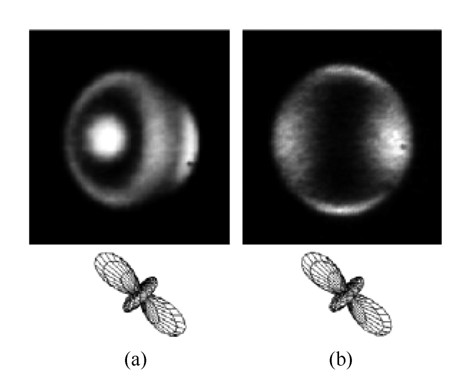


图 8.1.6　铷原子双光子电离光电子影像,即空间电子云在微通道板荧光屏上的成像

激光偏振方向与竖直方向偏离 45°.(a) 改进后的装置探测到的影像,可清晰分辨出电子云的三个部分——上下纺锤形及腰环内的电子分布;(b)按文献[1]设计的探测器装置拍摄的影像,畸变的影像几乎对称,失去了电子的空间分布特征. 影像中右边缘的黑点是微通道板荧光屏上的损坏点

现在定量讨论产生影像畸变的原因. 电子在荧光屏上落点的横向距离 r 作为实验参数和 θ 的函数的表达式(即式(4.5.7))为(参阅图 4.5.6)

$$r=\frac{2\varepsilon D}{eU}\sin\theta\left(\sqrt{\cos^2\theta+\frac{eUd}{\varepsilon D}}-\cos\theta\right)\tag{8.1.1}$$

对上式俯仰角 θ 微分并令$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\theta}=0$,可得电子最大落点半径,即

$$r_{\max}=\frac{2\varepsilon D}{eU}\sqrt{1+\frac{eUd}{\varepsilon D}} \tag{8.1.2}$$

可以由式(8.1.2)分析为何文献[1]原设计使影像畸变．由式(8.1.1),以俯仰角 θ 和 $\pi-\theta$ 出射的两个电子在荧光屏上的落点距离为

$$\Delta r=\frac{2\varepsilon D}{eU}\sin 2\theta \tag{8.1.3}$$

在我们的实验装置中,$D=1.35\mathrm{cm}$,$U\sim 1\mathrm{V}$. 当电子能量 $\varepsilon=0.25\mathrm{eV}$(波长 560nm 铷原子双光子电离光电子能量)时,$\theta=45°$,由式(8.1.3)得到 $\Delta r=6.8\mathrm{mm}$,这一距离在荧光屏上足以分辨两个荧光点. 但在原设计中,$D=10\mathrm{cm}$,$U\sim 800\mathrm{V}$. 当电子能量 $\varepsilon=0.25\mathrm{eV}$,$\theta=45°$时,$\Delta r=0.06\mathrm{mm}$. 就是说以角度 θ 和 $\pi-\theta$ 出射的两个电子在荧光屏上产生的亮点实际上是重叠的,这就是原设计产生影像失真的原因．图 8.1.6(b)是使用 $D=5.5\mathrm{cm}$,$U\sim 31\mathrm{V}$ 得到的影像. 如果$\frac{eUd}{\varepsilon D}\gg 1$,对应于这两个角度的 r 值接近相等,两个电子落点会重叠或很靠近,影像就会畸变. 图 8.1.6(b)完全看不出是下方电子云的投影,腰环投影完全消失.

由此,对于不同的实验,要跟据实验要求改变探测器的几何参数及电压参数,获得不失真的影像．

8.2　紫外与可见光束相干匹配条件的定量分析

对于双色激光多通道电离过程,紫外和可见光束的相对截面以及重合的程度对成功获得量子干涉至关重要. 例如,在 5.3.2 节已提到对于理想的高斯光束,两光束截面半径的最佳比值应为 $w_{\mathrm{vis}}/w_{\mathrm{uv}}=\sqrt{2}$. 两束光的光轴不平行度必须不超过 0.05mrad. 本节对这两个条件作定量分析．

对于双色激光双通道电离过程,如果只考虑两个光场对跃迁的影响,5.3.1 节描述总的跃迁速率表达式(5.3.3)可写成以下简单形式:

$$W_{1,2}\propto\left|\mu_1 E^{\mathrm{uv}}+\mu_2\left(E^{\mathrm{vis}}\right)^2\right|^2 \tag{8.2.1}$$

式中,μ_1、μ_2 为单光子和双光子过程的跃迁矩,也就是式(5.3.3)中的 $O_{ij}^{(1)}$ 和 $T_{ij}^{(33)}$;E^{uv} 和 E^{vis} 就是 $E^{2\omega}$ 和 E^{ω},但包含了相位. 为了简单起见,略去了所有常数,但不影响对问题的讨论．对最低阶高斯模在 y 方向传播的光场可写成

$$E^{\mathrm{uv}}=E_0^{\mathrm{uv}}\mathrm{e}^{-\frac{r_{\mathrm{t}}^2}{w_{\mathrm{uv}}^2(y)}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{uv}}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_{\mathrm{uv}}} \tag{8.2.2a}$$

$$E^{\mathrm{vis}}=E_0^{\mathrm{vis}}\mathrm{e}^{-\frac{r_{\mathrm{t}}^2}{w_{\mathrm{vis}}^2(y)}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{vis}}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_{\mathrm{vis}}} \tag{8.2.2b}$$

式中，ϕ_{uv}、ϕ_{vis}分别是两光场的相位；r_t 是 x-z 平面上的径向坐标；$\boldsymbol{r}$ 是位置矢量；$w_{uv}(y)$和 $w_{vis}(y)$是两光束半径，是传播方向 y 的函数；$\boldsymbol{k}_{uv}$、$\boldsymbol{k}_{vis}$为两光场的波矢，接近 y 方向.

合并式(8.2.1)和式(8.2.2)，并以 w_{uv}、w_{vis}代表激光-原子相互作用区处两光束半径，总的跃迁速率可写成

$$\begin{aligned}W_{1,2} &\propto \left|\mu_1 E_0^{uv} e^{-\frac{r_t^2}{w_{uv}^2}} e^{i\boldsymbol{k}_{uv}\cdot\boldsymbol{r}} e^{i\phi_{uv}} + \mu_2 \left(E_0^{vis} e^{-\frac{r_t^2}{w_{vis}^2}} e^{i\boldsymbol{k}_{vis}\cdot\boldsymbol{r}} e^{i\phi_{vis}}\right)^2\right|^2 \\ &= \left[\mu_1^2 (E_0^{uv})^2 e^{-\frac{2r_t^2}{w_{uv}^2}} + \mu_2^2 (E_0^{vis})^4 e^{-\frac{4r_t^2}{w_{vis}^2}}\right] \\ &\quad + \left[\mu_1\mu_2 E_0^{uv} (E_0^{vis})^2 e^{-\left(\frac{1}{w_{uv}^2}+\frac{2}{w_{vis}^2}\right) r_t^2} e^{i(\boldsymbol{k}_{uv}-2\boldsymbol{k}_{vis})\cdot\boldsymbol{r}} e^{-i(2\phi_{vis}-\phi_{uv})} + \text{c. c.}\right] \\ &= A + 2B\cos[(\boldsymbol{k}_{uv}-2\boldsymbol{k}_{vis})\cdot\boldsymbol{r} + (2\phi_{vis}-\phi_{uv})]\end{aligned} \tag{8.2.3}$$

式中

$$A = \mu_1^2 (E_0^{uv})^2 e^{-\frac{2r_t^2}{w_{uv}^2}} + \mu_2^2 (E_0^{vis})^4 e^{-\frac{4r_t^2}{w_{vis}^2}} \tag{8.2.4}$$

$$B = \mu_1\mu_2 E_0^{uv} (E_0^{vis})^2 e^{-\left(\frac{1}{w_{uv}^2}+\frac{2}{w_{vis}^2}\right) r_t^2} \tag{8.2.5}$$

由式(8.2.3)～式(8.2.5)可见，要观察到两光场的相干，有两个重要条件需要满足. 第一个条件就是两光束半径之比，要使可见光和紫外光对电离过程有相同的贡献，两光束半径之比应为

$$w_{uv} = \frac{w_{vis}}{\sqrt{2}} \tag{8.2.6}$$

图 5.3.3 中第一块 BBO 晶体产生的二次谐波与基频波光束半径正好满足这一条件. 对于最低阶高斯模光束，两光场强度可写成

$$I_{vis}(r_t) = I_0 e^{-\frac{2r_t^2}{w_{vis}^2}} \tag{8.2.7a}$$

$$I_{uv}(r_t) = \beta I_{vis}^2(r_t) = \beta I_0^2 e^{-\frac{4r_t^2}{w_{vis}^2}} \tag{8.2.7b}$$

式中，β 是一系数. 因此紫外光波光斑半径 w_{uv} 就是上述的$\frac{w_{vis}}{\sqrt{2}}$.

第二个条件涉及两光束 $\boldsymbol{k}$ 矢量的方向. 从式(8.2.3)最后一个等式后面的余弦函数可见，变量$(\boldsymbol{k}_{uv}-2\boldsymbol{k}_{vis})\cdot\boldsymbol{r}$ 使得在相对相位中增加了一个附加相位. 为了获得最大程度的干涉，$\Delta\boldsymbol{k}$ 必须等于零，即 $\Delta\boldsymbol{k}=(\boldsymbol{k}_{uv}-2\boldsymbol{k}_{vis})=\boldsymbol{0}$. 前面已提到这一相位匹配条件，下面我们来估算获得紫外与可见光出现干涉的最大Δk 值(参阅 5.3.2 节双色激光束匹配及光场相位控制).

首先定性地考虑两光束之间夹角的上限. 如图 8.2.1 所示，w 是可见光束在激

光-原子相互作用区的半径，s 是两光波波前在光束截面范围内的最大距离，则因夹角 α 所引起的最大相移为

$$\Delta\phi_k = 2\pi \cdot \frac{s}{\lambda_{\text{vis}}} \approx 2\pi \frac{\alpha w}{\lambda_{\text{vis}}} \tag{8.2.8}$$

如取 $\Delta\phi_k = 0.1\pi$，$w = 0.5\text{mm}$，因 $\lambda_{\text{vis}} = 560\text{nm}$，则可观察到干涉的两光束之间夹角的上限为 $\alpha \approx 0.056\text{mrad}$.

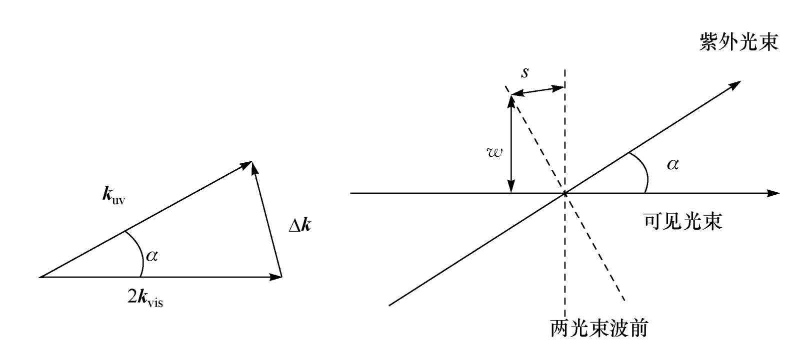


图 8.2.1　紫外与可见光束夹角不为零的情况下的波矢关系及波前关系

因附加相位差 $\Delta\phi_k$ 与夹角 α 成正比，α 增大，$\Delta\phi_k$ 增大，我们这里设定 $\Delta\phi_k = 0.1\pi$ 作为获得干涉的最大许可相位差.

还可以用更为严格的方法定量地确定夹角 α 的上限. 在激光-原子相互作用区的范围内对式(8.2.3)积分：

$$\begin{aligned} I = &\int \left(\mu_1^2 (E_0^{\text{uv}})^2 \mathrm{e}^{-\frac{2r_t^2}{w_{\text{uv}}^2}} + \mu_2^2 (E_0^{\text{vis}})^4 \mathrm{e}^{-\frac{4r_t^2}{w_{\text{vis}}^2}} \right) r_t \mathrm{d}r_t \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}y \\ &+ \int \left[\mu_1 \mu_2 E_0^{\text{uv}} (E_0^{\text{vis}})^2 \mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{w_{\text{uv}}^2} + \frac{2}{w_{\text{vis}}^2}\right) r_t^2} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\text{uv}} - 2\boldsymbol{k}_{\text{vis}}) \cdot \boldsymbol{r}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(2\phi_{\text{vis}} - \phi_{\text{uv}})} + \text{c. c.} \right] \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \end{aligned} \tag{8.2.9}$$

上式第一个积分结果是

$$I_1 = 2\pi l_y \left(\mu_1^2 (E_0^{\text{uv}})^2 \cdot \frac{w_{\text{uv}}^2}{4} + \mu_2^2 (E_0^{\text{vis}})^4 \cdot \frac{w_{\text{vis}}^2}{8} \right) \tag{8.2.10}$$

式中，l_y 是激光-原子相互作用区沿 y 轴的长度.

如设

$$\Delta\boldsymbol{k} = (\boldsymbol{k}_{\text{uv}} - 2\boldsymbol{k}_{\text{vis}}) \tag{8.2.11}$$

沿 x 方向(图 8.2.2)，则第二个积分可写成

$$I_2 = \int \left[\mu_1 \mu_2 E_0^{\text{uv}} (E_0^{\text{vis}})^2 \mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{w_{\text{uv}}^2} + \frac{2}{w_{\text{vis}}^2}\right)(x^2 + z^2)} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta k x} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(2\phi_{\text{vis}} - \phi_{\text{uv}})} + \text{c. c.} \right] \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \tag{8.2.12}$$

这一积分对 x,y,z 变量分离后得到下面三个积分：

$$
\begin{aligned}
I_{2x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)x^2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta kx} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(2\phi_{\mathrm{vis}}-\phi_{\mathrm{uv}})} + c.c. \right] \mathrm{d}x \\
&= 2\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)x^2} \cos(\Delta kx + 2\phi_{\mathrm{vis}} - \phi_{\mathrm{uv}}) \mathrm{d}x \\
&= 2\sqrt{\pi}\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)^{-1}(\Delta k)^2} \cos(2\phi_{\mathrm{vis}} - \phi_{\mathrm{uv}})
\end{aligned}
\tag{8.2.13a}
$$

$$
\begin{aligned}
I_{2y} &= \mu_1\mu_2 E_0^{\mathrm{uv}} (E_0^{\mathrm{vis}})^2 \int_{-\frac{y_l}{2}}^{+\frac{y_l}{2}} \mathrm{d}y \\
&= l_y \mu_1 \mu_2 E_0^{\mathrm{uv}} (E_0^{\mathrm{vis}})^2
\end{aligned}
\tag{8.2.13b}
$$

$$
\begin{aligned}
I_{2z} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)z^2} \mathrm{d}z \\
&= \sqrt{\pi}\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)^{-\frac{1}{2}}
\end{aligned}
\tag{8.2.13c}
$$

最后合并式(8.2.10)和式(8.2.13a)～式(8.2.13c)得到

$$
\begin{aligned}
I = I_1 + I_{2x}I_{2y}I_{2z} &= 2\pi l_y \left(\mu_1^2 (E_0^{\mathrm{uv}})^2 \frac{w_{\mathrm{uv}}^2}{4} + \mu_2^2 (E_0^{\mathrm{vis}})^4 \frac{w_{\mathrm{vis}}^2}{8} \right) \\
&\quad + 2\pi l_y \mu_1 \mu_2 E_0^{\mathrm{uv}} (E_0^{\mathrm{vis}})^2 \left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)^{-1} \mathrm{e}^{-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)^{-1}(\Delta k)^2} \cos(2\phi_{\mathrm{vis}} - \phi_{\mathrm{uv}})
\end{aligned}
\tag{8.2.14}
$$

为了观察到两光束的干涉，我们给定下面的限制条件：

$$
\mathrm{e}^{-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)^{-1}(\Delta k)^2} \geqslant 90\% \tag{8.2.15}
$$

也就是

$$
-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{w_{\mathrm{uv}}^2}+\frac{2}{w_{\mathrm{vis}}^2}\right)^{-1}(\Delta k)^2 \geqslant \ln 0.9 \tag{8.2.16}
$$

在激光-原子相互作用区测得的光束半径约为 $w_{\mathrm{uv}} = \frac{w_{\mathrm{vis}}}{\sqrt{2}} = 0.5\mathrm{mm}$，这样由式(8.2.16)得到两光束波矢之差应满足条件$\Delta k \leqslant 1.84\times 10^3\,\mathrm{m}^{-1}$. 如图 8.2.2 所示

$$
\begin{aligned}
\alpha &\approx \frac{\Delta k}{k_{\mathrm{uv}}} \leqslant \frac{1.84\times 10^3 \times 280\times 10^{-9}}{2\pi} \\
&= 8\times 10^{-5}\,\mathrm{rad} = 0.08\mathrm{mrad}
\end{aligned}
\tag{8.2.17}
$$

这与上面定性估算的 α 值 0.056mrad 在测量误差范围内相符.

式(8.2.17)中 $k_{\mathrm{uv}} = \frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{uv}}} = \frac{2\pi}{280\times 10^{-9}}$是倍频紫外光波($\lambda_{\mathrm{uv}} = 280\mathrm{nm}$)的波矢.

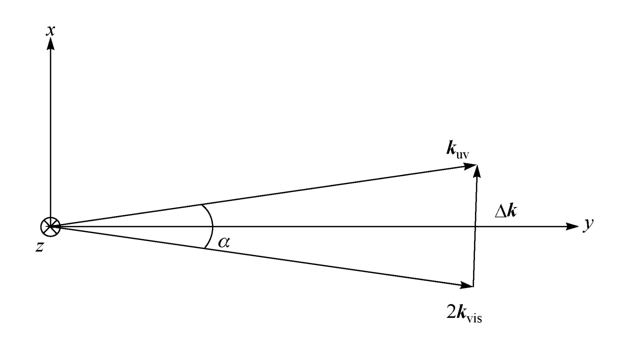


图 8.2.2　紫外与可见光束波矢关系

8.3　紫外与可见光相位差的测量

5.3.2 节讨论了通过改变气压来达到调节光场相位的原理. 本节介绍测量紫外和可见光相对相位的方法,在真空腔内激光-原子相互作用区后面放置第二个 BBO 晶体(图 8.3.1)来达到此目的.

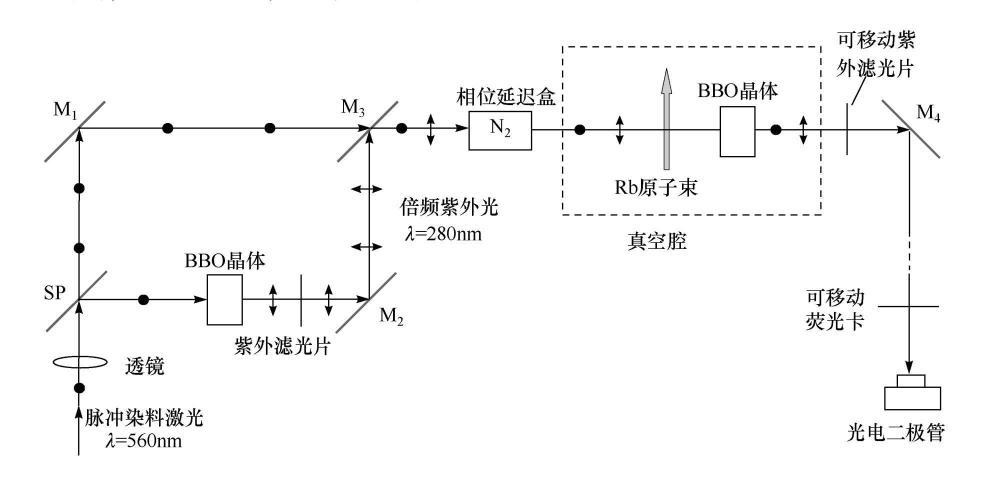


图 8.3.1　相互垂直偏振的双色激光光电离实验光学系统示意图(俯视图)

假定基频光波与倍频光的角频率分别为 ω_1 和 ω_2,波矢为 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$,则两光场相位失配为

$$\Delta \boldsymbol{k} = 2\boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2 = \frac{4\pi}{\lambda_1}[n(\omega_1) - n(\omega_2)] \tag{8.3.1}$$

一般情况,介质折射率 n 总是频率的函数(色散效应),即 $n(\omega_1) \neq n(\omega_2)$. 但在特殊情况 $\Delta \boldsymbol{k} = 2\boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2 = 0$,即在非线性晶体中基频波与二次谐波之间的相位匹配条件下,$n(\omega_1) = n(\omega_2)$,也就是在此条件下谐波与基波保持相位一致,因此一旦测量了

两紫外光束的相对相位 $\phi_{uv1}-\phi_{uv2}$，也就得到了第一个紫外光波 uv1 与基频可见光波的相位差 $\Delta\phi=\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$（即双色激光场之间的相位差），因为在此条件下 $\phi_{uv2}=2\phi^{\omega}$.

两紫外光束叠加后气压改变引起的相对相位改变，使得叠加区的光强因干涉产生强弱变化．相对强度由一光电二极管测量. 本实验中，光电二极管放在第二块 BBO 晶体后方～45cm 处．光电信号通过一台数字示波器显示并由计算机存储. 实验记录了 14 种不同气压下的 14 组信号波形数据，每组包含 4 个信号以便取平均值. 因信号稳定，4 个波形基本重合，其中两组信号波形如图 8.3.2 所示. 信号波形显示紫外脉冲光的半宽度是 6ns. 图 8.3.3 是 14 组数据的信号波形. 在不同气压下分别摄取光电子角分布影像，并在采集影像数据的过程中测量干涉信号强度，下面根据这些信号波形和气压的关系来计算对应气压下的光学相位差．

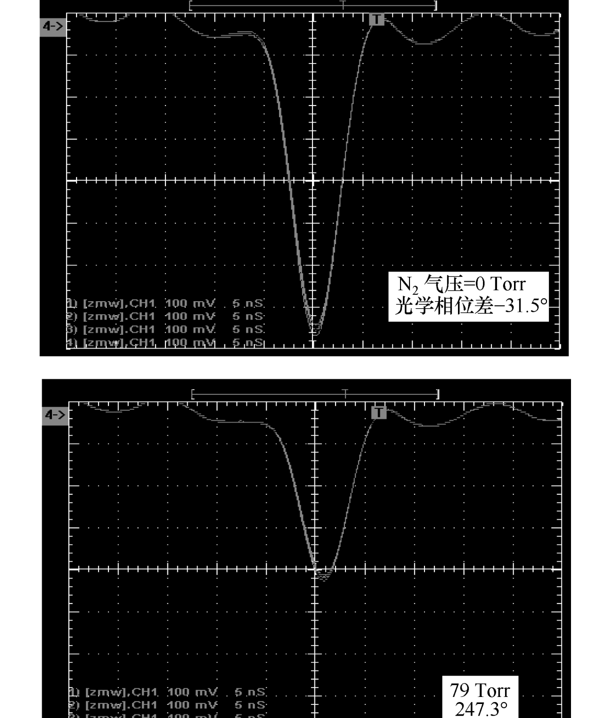


图 8.3.2　两束紫外光相干叠加信号波形

每一幅图包含 4 个信号波形，是在记录一个光电子角分布影像的 5min 内观察到的. 干涉信号的强度随 N_2 气压变化. 图中右下角标出了对应的气压和光学相位差

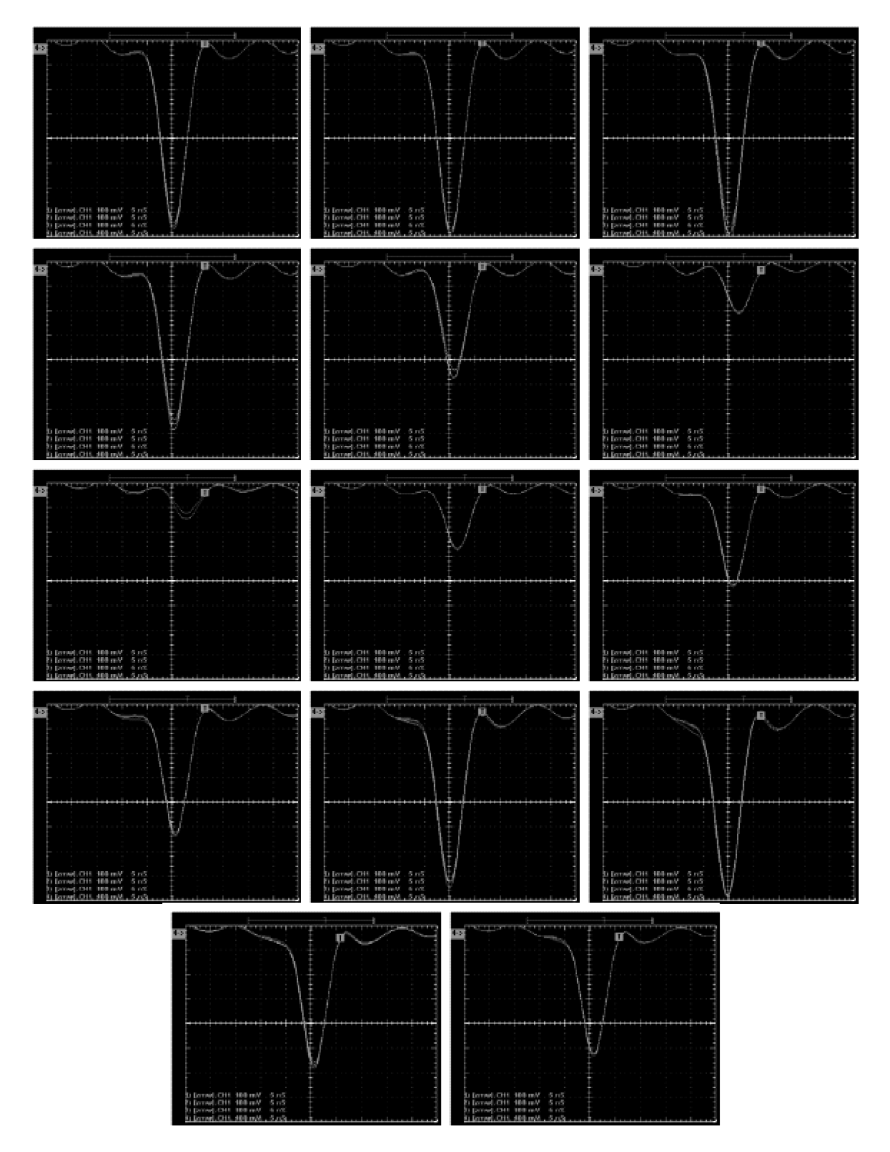


图 8.3.3　14 种不同 N_2 气压下记录的两束紫外光相干叠加信号波形

每一幅图包含同一气压下记录的 4 个波形，可以看到信号强度随气压的改变而周期性地变化. 按表 8.3.1 列出的气压自上而下自左至右改变

图 8.3.3 中对应于 14 种气压的 14 组信号振幅数据点与 N_2 气压的关系如图 8.3.4所示，图中实线是最佳拟合曲线．由图可见，信号幅度与 N_2 气压的关系呈正弦曲线变化. 根据该图可计算出两紫外光相对相位$\Delta\phi_{uv}=\phi_{uv1}-\phi_{uv2}$（$\phi_{uv1}=\phi^{2\omega}$，$\phi_{uv2}=2\phi^{\omega}$）. 以气压作为变量的余弦曲线关系可由下式表示：

$$A=B+C\cos\left(\frac{2\pi}{T_p}p+D\right) \tag{8.3.2}$$

式中，A 是信号幅度；T_p 是对应于曲线一个周期的气压改变，即气压改变 T_p 引起光学相位改变 2π；p 是相位延迟盒内的气压；D 是气压为零时的初始相位．根据式(8.3.2)对数据点(图 8.3.4 波形峰值 A)的最佳拟合得到的几个参数值为 $B=4.6$，$C=3.4$，$D=-0.175\pi$，$T_p=102\text{Torr}$. 这与式(5.3.6)计算的 ΔP 值 101.2Torr 精确相符，仅相差 1%.

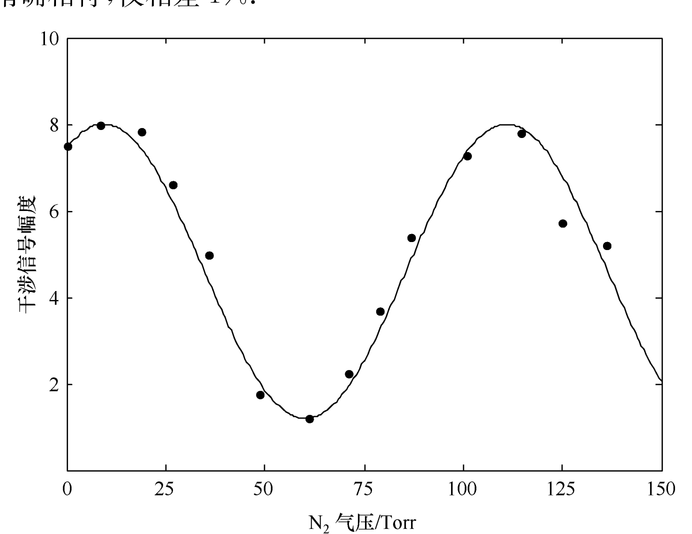


图 8.3.4　两紫外光束干涉信号幅度随 N_2 气压的改变而周期性地变化

实线是根据式(8.3.2)得到的数据点拟合曲线．两紫外光束之间的相位差 $\Delta\phi_{uv}=\phi_{uv1}-\phi_{uv2}$ 以及第一束紫外光与可见光之间的相位差 $\Delta\phi=\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$ 可由这一拟合过程得到

式(8.3.2)中气压表示的变量就是两束紫外光的光学相位差，即

$$\Delta\phi_{uv}=\frac{2\pi}{T_p}p+D$$

如上所述，两紫外光束之间的相位差 $\Delta\phi_{uv}$ 等于第一束紫外光与可见光之间的相位差 $\Delta\phi=\phi^{2\omega}-2\phi^{\omega}$. 这样我们也就得到了两光场之间的相位差 $\Delta\phi$.

由上式计算的不同 N_2 气压对应的光学相位差列于表 8.3.1.

表 8.3.1　相位延迟盒内 N_2 气压的改变及两束紫外光相应的光学相位差

N_2 气压 p/Torr	光学相位差 $\Delta\phi$	
	°	rad
0	−31.5	−0.55
8.6	−2.7	−0.04
18.8	34.9	0.61

续表

N_2 气压 p/Torr	光学相位差$\Delta\phi$	
	°	rad
26.7	62.7	1.09
36.0	95.6	1.67
48.8	140.7	2.46
61.3	184.9	3.23
71.1	219.4	3.83
79.0	247.3	4.32
86.8	274.9	4.80
100.9	324.6	5.67
114.7	373.3	6.52
124.9	409.3	7.14
136.2	449.2	7.84

两束紫外光相干的简单数学描述如下．两相干紫外光场场强复振幅 E_1 和 E_2 可分别写为

$$E_1 = E_{10}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-\phi_{\mathrm{uv1}})},\quad E_2 = E_{20}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-\phi_{\mathrm{uv2}})}$$

式中，E_{10} 和 E_{20} 分别为第一块和第二块 BBO 晶体产生的紫外光实振幅，则总强度等于两光场合振幅的平方

$$\begin{aligned}
I &= |E_1+E_2|^2 \\
&= [E_{10}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-\phi_{\mathrm{uv1}})}+E_{20}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-\phi_{\mathrm{uv2}})}][(E_{10}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}(\omega t-\phi_{\mathrm{uv1}})}+E_{20}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}(\omega t-\phi_{\mathrm{uv2}})}] \\
&= E_{10}^2+E_{20}^2+E_{10}E_{20}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta\phi_{\mathrm{uv}}}+E_{10}E_{20}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\Delta\phi_{\mathrm{uv}}} \\
&= E_{10}^2+E_{20}^2+2E_{10}E_{20}\cos(\Delta\phi_{\mathrm{uv}}) \\
&= I_1+I_2+2\sqrt{I_1I_2}\cos(\Delta\phi_{\mathrm{uv}})
\end{aligned} \tag{8.3.3}$$

因此当 $\Delta\phi_{\mathrm{uv}}=0$ 时，光强最大

$$I_{\max}=I_1+I_2+2\sqrt{I_1I_2} \tag{8.3.4a}$$

当 $\Delta\phi_{\mathrm{uv}}=\pi$ 时，光强最小

$$I_{\min}=I_1+I_2-2\sqrt{I_1I_2} \tag{8.3.4b}$$

因此相干光场的强度受两个光场的相对相位调制，调制深度 M 为

$$M=\frac{I_{\max}-I_{\min}}{I_{\max}+I_{\min}}=\frac{2\sqrt{I_1I_2}}{I_1+I_2} \tag{8.3.5}$$

本实验所使用的两紫外光功率分别为～12μJ(第一束紫外光)和～7μJ(第二束紫外光)．由式(8.3.5)得到的调制深度是 $M=96\%$，由测量数据得到的图 8.3.3 的估

算值是～75%，这一误差来自两方面原因：主要原因是两光束截面匹配程度不够理想．从荧光卡上观察到的第二束紫外光斑稍大于第一束，因为两块 BBO 晶体在光路中的位置相差较远．第二个原因是所探测的功率是在功率计可探测的最小功率的范围内，～7μJ 的功率接近所使用的功率计的最小可探测功率～6μJ，噪声和激光功率的微小起伏使得读数有较大偏差．

8.4　光波偏振态的操控

8.4.1　偏振态的描述

光是一种电磁波，因其磁场对物质的作用可忽略不计，所以常把电场强度矢量 $\boldsymbol{E}$ 称为光矢量，在垂直于光波传播方向的平面内振动(横波)．为了下面讨论的方便，我们按照通常的定义方法，把光矢量的方向称为振动方向，光矢量和光的传播方向构成的平面称为振动面．在光的传播过程中，如果光矢量在一个固定方向的振动面内振动，称为平面偏振光，或称线偏振光；若光矢量绕着传播方向旋转，且其矢量长度不变，则其端点描绘的轨道为一个圆，此时称为圆偏振光；如光矢量端点旋转的轨迹为椭圆，就称为椭圆偏振光．

假定光波沿 z 方向传播，我们现在通过光矢量 $\boldsymbol{E}$ 的两个分量 E_x 和 E_y 的相位关系讨论光的偏振态．光矢量端点轨迹可用下列两个振动方程表示(光波为横波，$E_z=0$)：

$$E_x=A_1\cos(\omega t+\delta_1) \tag{8.4.1a}$$

$$E_y=A_2\cos(\omega t+\delta_2) \tag{8.4.1b}$$

式中，ω 为振动的圆频率；A_1，A_2 和 δ_1，δ_2 分别为两振动的振幅与初相位．式(8.4.1a)和式(8.4.1b)是以时间 t 为参量的矢量端点的运动轨迹，消去 t，就得到轨道的直角坐标方程：

$$\frac{E_x^2}{A_1^2}+\frac{E_y^2}{A_2^2}-2\frac{E_xE_y}{A_1A_2}\cos(\delta_2-\delta_1)=\sin^2(\delta_2-\delta_1) \tag{8.4.2}$$

这是一般的椭圆方程．首先看几种特殊情形．

1．线偏振光

当 $\delta_2-\delta_1=0$，即相位差为零时，式(8.4.2)变为

$$\frac{E_x}{A_1}-\frac{E_y}{A_2}=0$$

亦即

$$\frac{E_x}{A_1}=\frac{E_y}{A_2}$$

因此光矢量端点所描绘的是通过坐标原点的一条直线，斜率为$\frac{A_2}{A_1}$. 如$\delta_2-\delta_1=\pi$，即相位相反，此时光矢量端点所描绘的是斜率为$-\frac{A_2}{A_1}$的另一条直线. 这两种情况所描述的是线偏振光.

2. 椭圆偏振光

当$\delta_2-\delta_1=\frac{\pi}{2}$时，式(8.4.2)变为

$$\frac{E_x^2}{A_1^2}+\frac{E_y^2}{A_2^2}=1 \tag{8.4.3}$$

即光矢量所描绘的是以坐标轴为主轴的椭圆.

现在讨论光矢量的旋转方向. $\delta_2-\delta_1=\frac{\pi}{2}$，即 E_y 的相位超前 $E_x 90°$. 用图 8.4.1来说明，就是在点 1 处，E_y 已达最大值，E_x 还在原点. 接下去，E_y 应减小，E_x 增加，矢量端点相继移动到点 2，3，…. 由式(8.4.3)也可看出，当 E_x 增加时，E_y 减小，可见光矢量是顺时针旋转. 按照这一直角坐标系，z 轴垂直纸面向外，光波沿 z 方向传播，观察者面向光源. 我们定义，当光矢量顺时针旋转时为右旋椭圆偏振光，反时针旋转时为左旋椭圆偏振光. 这里我们采用了玻恩和沃尔夫所给的定义[2]，因此，在这样的坐标系下，E_y 的相位超前$E_x 90°$时，为右旋椭圆偏振光；同理，当 E_x 的相位超前$E_y 90°$时，为左旋椭圆偏振光. 当 $A_1=A_2$ 时，椭圆变成了圆，为圆偏振光. 一般情况，当相位差 $\delta_2-\delta_1=m\pi(m=0,\pm1,\pm2,\cdots)$时为线偏振光；$\delta_2-\delta_1=m\pi/2(m=\pm1,\pm3,\pm5,\cdots)$时为椭圆偏振光；相位差为其他值时，也是椭圆偏振光，但都是主轴不在坐标轴上的倾斜椭圆.

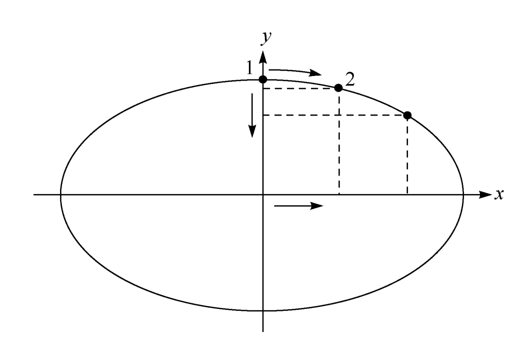


图 8.4.1　产生右旋椭圆偏振光图解说明(观察者面向光源)

3. 单位偏振矢量

为了说明第 4 章所使用的偏振矢量来表示光场的偏振态，式(8.4.1)类似的复指数形式为

$$E_x = A_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t+\delta_1)}$$
$$E_y = A_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t+\delta_2)}$$

两分量之比

$$\frac{E_y}{E_x} = \frac{A_2}{A_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\delta_2-\delta_1)} \tag{8.4.4}$$

由此式立刻可以确定光场的偏振态(这里只列出 0～2π 区间几个特殊值)：

$\delta_2-\delta_1=0,\pi$：`　　$\frac{E_y}{E_x}=\pm\frac{A_2}{A_1}$　　(线偏振光)

$\delta_2-\delta_1=\pi/2$：　　$\frac{E_y}{E_x}=\frac{A_2}{A_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/2}=\frac{A_2}{A_1}\mathrm{i}$　　(右旋椭圆偏振光)

$\delta_2-\delta_1=-\pi/2$：　　$\frac{E_y}{E_x}=\frac{A_2}{A_1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi/2}=\frac{A_2}{A_1}(-\mathrm{i})$　　(左旋椭圆偏振光)

我们可以用单位偏振矢量 $\hat{\boldsymbol{e}}=e_x\hat{\boldsymbol{x}}\pm e_y\hat{\boldsymbol{y}}$ 表示光场的偏振态. 两个分量 e_x, e_y 一般情况为复数，即 $e_x=e_1'+\mathrm{i}e_1''$，$e_y=e_2'+\mathrm{i}e_2''$. 现列出几种特殊情况：

$\hat{\boldsymbol{e}}=e_1'\hat{\boldsymbol{x}}\pm \mathrm{e}_2'\hat{\boldsymbol{y}}$ 描述线偏振光；

$\hat{\boldsymbol{e}}=e_1'\hat{\boldsymbol{x}}+\mathrm{i}e_2''\hat{\boldsymbol{y}}$ 或 $\hat{\boldsymbol{e}}=-\mathrm{i}e_1''\hat{\boldsymbol{x}}+e_2'\hat{\boldsymbol{y}}$ 描述右旋椭圆偏振光(y 方向振动超前 x 方向振动 90°)；

$\hat{\boldsymbol{e}}=e_1'\hat{\boldsymbol{x}}-\mathrm{i}e_2''\hat{\boldsymbol{y}}$ 或 $\hat{\boldsymbol{e}}=\mathrm{i}e_1''\hat{\boldsymbol{x}}+e_2'\hat{\boldsymbol{y}}$ 描述左旋椭圆偏振光(y 方向振动滞后 x 方向振动 90°).

第 4 章就是用这种方法表示激光偏振态的，只是设定光束沿 $\hat{\boldsymbol{z}}$ 方向传播，$\hat{\boldsymbol{z}}$ 代替了这里的 $\hat{\boldsymbol{y}}$，ε 代替了这里的 e. 如 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\mathrm{i}\varepsilon_1''\hat{\boldsymbol{x}}+\varepsilon_3'\hat{\boldsymbol{z}}$ 描述左旋椭圆偏振光，$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=-\mathrm{i}\sin(22.5°)\hat{\boldsymbol{x}}+\cos(22.5°)\hat{\boldsymbol{z}}$ 描述右旋椭圆偏振光.

4. 线偏振光的分解

线偏振光可以看成等振幅的左旋与右旋圆偏振光的合成. 一个在 $\hat{\boldsymbol{x}}$ 方向偏振的线偏振光可表示为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E} &= E_0\hat{\boldsymbol{x}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\\ &=\frac{E_0}{2}\{\hat{\boldsymbol{x}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\hat{\boldsymbol{y}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}[\omega t-(1/2)\pi]}\}\\ &\quad+\frac{E_0}{2}\{\hat{\boldsymbol{x}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\hat{\boldsymbol{y}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}[\omega t+(1/2)\pi]}\}\end{aligned} \tag{8.4.5}$$

式中

$$e^{-i\pi/2}=-i,\quad e^{i\pi/2}=i$$

由上面的讨论我们看到式(8.4.5)中的第一项描述的是左旋圆偏振光，第二项是右旋圆偏振光，其振幅为线偏振光的1/2. 这不仅是数学上的运算，也是物理学的实际现象. 当线偏振光通过某些透明物质后，偏振光的振动面会以光的传播方向为轴线旋转一个角度，这种现象称为旋光现象，能产生旋光现象的物质称为旋光物质(如食糖溶液、石英、酒石酸及某些药物等). 在制糖工业中，量糖计就是根据偏振光振动面旋转的角度而确定糖浓度的. 偏振光振动面旋转正是因为这些物质对于左旋和右旋圆偏振光的折射率不同. 当线偏振光通这些物质时，两个圆偏振光的折射率不同，因而其传播速度也不相同. 这样，其中一个圆偏振分量相位超前另一个分量. 合成的线偏振光就产生了振动面的旋转，其旋转方向与速度快的圆偏振分量旋转方向相同，如图8.4.2(a)和(b)图解说明.

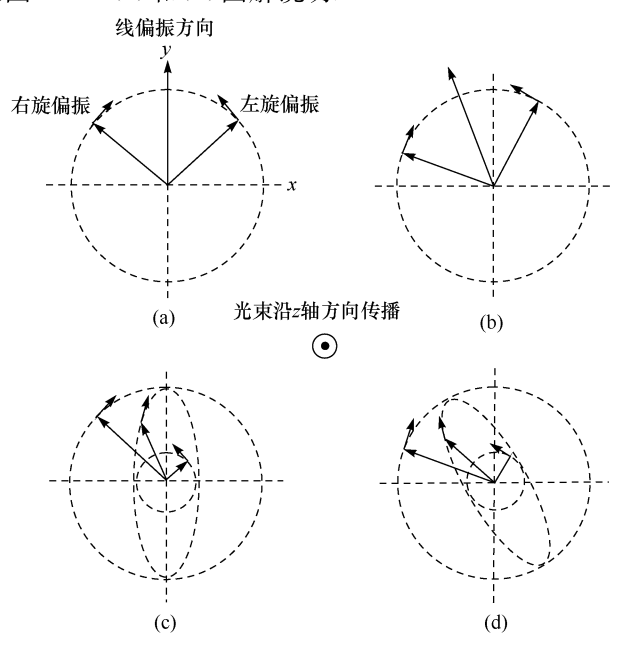


图8.4.2　介质双折射和二向色性对光场偏振态的影响

(a) 线偏振光可以看成等振幅的左旋与右旋圆偏振光的合成；(b) 由于介质的双折射，两圆偏振分量产生相位差，使合成的线偏振光振动面旋转；(c) 由于介质的二向色性，对两圆偏振分量吸收系数的差异导致合成光波为椭圆偏振；(d) 在双折射和二向色性的同时影响下，合成光波为椭圆偏振且椭圆面旋转一个角度

应用这一现象的另一个例子是高分辨激光光谱学中的无多普勒偏振光谱技术，这在第6章有详细讨论. 简单地说，圆偏振的强饱和光束(也称泵浦光束)与相同频率的线偏振弱探测光束以同一路径但相反方向通过样品池. 某一特定的原子

群吸收了圆偏振饱和光后使得这部分原子对该方向圆偏振光的吸收处于饱和状态. 造成低能态能级上的粒子数分布不均匀，引起介质的诱导双折射与二向色性 . 由于二向色性，介质对两圆偏振分量吸收系数不同，与饱和光束相同旋转方向的圆偏振分量就不会被这部分原子吸收，或吸收减小，增大吸收相反旋转分量的圆偏振光. 这样，通过样品盒的探测光束两个圆偏振分量的光强度不同使其变成了椭圆偏振光. 椭圆的长轴就是与饱和光束相同旋转方向的圆偏振分量振幅，短轴就是另一圆偏振分量的振幅. 另外，由于诱导双折射使探测光束的左右旋偏振分量折射率不同，在通过样品介质后，合成的椭圆偏振光椭圆面会旋转一个角度，图 8.4.2(c)和(d)示意地说明了这一偏振态的变化 . 探测光束再经过一与原线偏振光振动面正交的检偏器由光电元件接收. 如果没有饱和光束的作用使介质产生诱导双折射与二向色性，正交检偏器后探测不到信号 . 关于偏振光谱的详细讨论，参阅本书第 6 章 6.5 节 .

8.4.2　波片与菲涅耳棱镜

1. 1/4 波片

一束光进入晶体后通常会分裂为不同方向传播的两束光：一束光线遵守折射定律，称为寻常光(o 光)；另一束光线不遵守折射定律，称为非寻常光(e 光). 这种现象称为双折射. 光线在晶体中沿某一方向传播时不发生双折射，即 o 光和 e 光沿同一方向传播，晶体中的这一方向称为光轴. 从上面的讨论我们看到，如果线偏振光通过某种器件分解成传播方向相同，振动面相互垂直，且有一不等于 π 整数倍相位差的两束光，出射光就是椭圆偏振光. 1/4 波片就是产生椭圆偏振光最常用的光学元件. 波片是光轴平行于晶面的晶体薄片，当线偏振光垂直入射到晶片(因此也垂直于光轴，如图 8.4.3 所示)，且振动面(EK 面)与光轴夹角 $\theta\neq 0$ 时，将分解成振动面相互垂直的 o 光和 e 光. 由于晶体的双折射，虽然两束光在晶体中传播方向相同，但折射率不同，其传播速度也不相同(需注意的是，沿晶体光轴方向传播的光束，o 光和 e 光传播方向相同，传播速度也相同，也就是上面所提到的，在晶体光轴方向上不产生双折射现象). 它们通过晶片后有一相位差

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda}(n_o-n_e)d$$

式中，n_o，n_e 分别为 o 光的折射率和 e 光的主折射率($n_o<n_e$ 的晶体，o 光传播速度大于 e 光，为正晶体，如石英；$n_o>n_e$ 的晶体，o 光传播速度小于 e 光，为负晶体，如方解石). 对于某特定波长 λ 的光，确定晶片厚度 d 使得两光束相位差 $\delta=\pi/2$，此时通过晶片的是主轴在光轴方向和垂直于光轴方向的椭圆偏振光. 如入射光振动面与晶片光轴夹角为 45°时，因在两个垂直分量上的振幅相等，出射光为圆偏振光. 因通过晶片的 o 光和 e 光的光程差$(n_o-n_e)d=\lambda/4$，故称其为 1/4 波片.

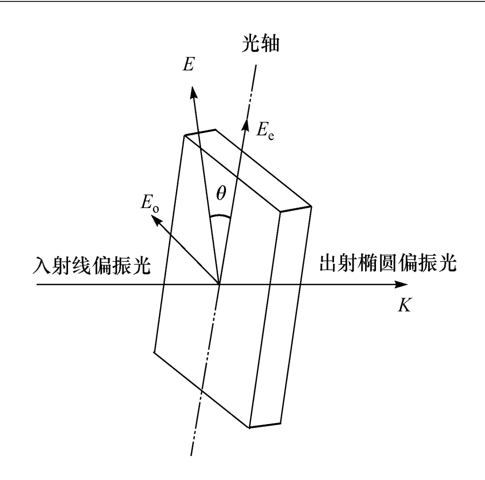


图 8.4.3　1/4 波片产生椭圆偏振光图解说明

如光程差$(n_o-n_e)d=\lambda/2$，则为半波片. 透过半波片的 o 光和 e 光的光程差为 $\lambda/2$，即相位差 $\delta=\pi$，振动面与光轴夹角为 θ 的入射线偏振光通过半波片后，仍为线偏振光，但振动面旋转了 2θ 角度. 通过半波片的椭圆偏振光仍为椭圆偏振光，但主轴旋转了 2θ 角度，并将左旋椭圆偏振光变成了右旋，反之亦然.

综上所述，波片使入射线偏振光的一个偏振分量相对于另一个分量产生相位推迟 δ，因此波片是一种相位推迟器(retarder)，也称推迟片. 推迟器不能把自然光(非偏振光)变成偏振光，只能改变光的偏振态. 还需要指出的是，1/4 波片或半波片是对特定波长而言的. 1/4 波片也可将其他波长的入射线偏振光转变成椭圆偏振光，但相位推迟值不是 $\pi/2$，因此，出射的椭圆偏振光主轴方位随波长而变. 下面介绍另一种推迟器——菲涅耳棱镜. 第 4 章讨论了用 532～590nm 的 9 种不同波长的激光测量原子参数，就是使用菲涅耳棱镜改变光场偏振态的.

2. 菲涅耳斜方棱镜

菲涅耳斜方棱镜是用光学玻璃制成的斜方形玻璃块. 如图 8.4.4 所示，通光面 AA 与底面夹角为 $54°37'$，以垂直于通光面入射的光束在进入棱镜后两次全内反射的入射角也是 $54°37'$. 玻恩和沃尔夫证明了[2]以这一角度入射的线偏振光，经一次全内反射后，P 偏振分量(垂直分量)的相位超前 S 分量(水平分量)45°，这样经过两次全内反射后的出射光 P 偏振分量相位超前 S 分量 90°. 因此，又称 $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜. 从上面的讨论，我们立即看到出射光是右旋椭圆偏振光.

$\lambda/4$ 菲涅耳棱镜与 1/4 波片作用相同，但有一点不同的是，当入射光波长改变时，经过菲涅耳棱镜出射的椭圆偏振光主轴方位始终保持在垂直于水平方向. 这是因为 P 波和 S 波的相位差始终为 90°，与波长无关. 当入射的线偏振光振动面方位角 $\theta=45°$时，出射光为圆偏振.

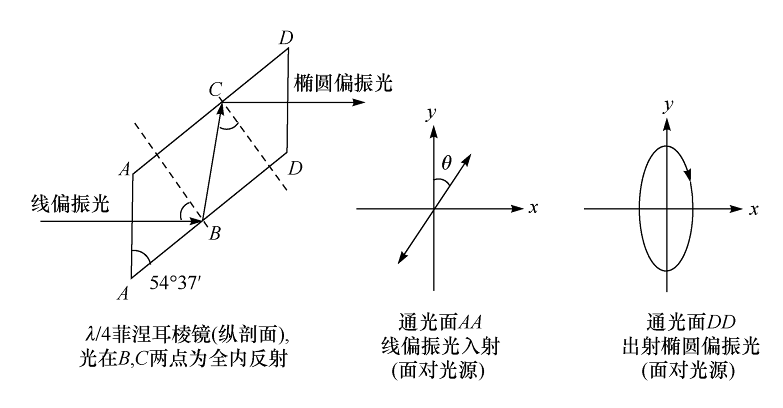


图 8.4.4　$\lambda/4$ 菲涅耳棱镜及椭圆偏振光的产生

将两个 $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜合在一起构成一个 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜(可称为半波菲涅耳棱镜,如图 8.4.5 所示),其作用与半波片相同. 这时线偏振光通过该棱镜后,因 P 波和 S 波的相位差为 $180°$,所以,出射光仍为线偏振光,但振动面旋转了 2θ. 而通过半波菲涅耳棱镜的椭圆偏振光仍为椭圆偏振光,但主轴旋转了 2θ 角度,并将右旋椭圆偏振光变成了左旋,反之亦然.

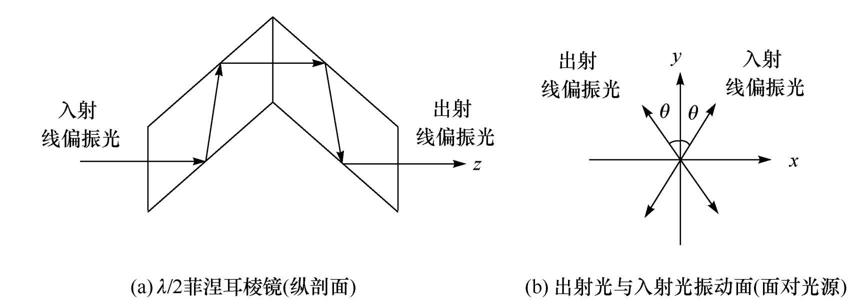


图 8.4.5　$\lambda/2$ 菲涅耳棱镜旋转线偏振光的振动面

菲涅耳棱镜和波片都是相位推迟器,不能把非偏振光变成偏振光. 把非偏振光转变成线偏振光的元件是偏振棱镜(如尼科尔棱镜,格兰棱镜等)或偏振片,这里不予详细介绍. 第 4 章讨论的内容中使用了 $\lambda/2$ 菲涅耳棱镜、格兰棱镜和 $\lambda/4$ 菲涅耳棱镜的结合改变激光的偏振态,具体光路布置如图 4.4.1 所示.

8.4.3　偏振态的控制

现在用一个实际例子来说明如何用菲涅耳棱镜改变光波偏振态.

第 4 章讨论了用不同偏振态激光激发的原子多光子电离过程中,通过测量光电子角分布来确定原子动力学参数. 实验中光场偏振态的控制非常严格. 图 8.4.6是光学系统示意图 4.4.1 中与改变光场偏振态有关的部分. 图中 $\lambda/2$FR

是半波菲涅耳棱镜,λ/4FR 是 λ/4 菲涅耳棱镜,P 是格兰偏振棱镜(起偏器). 为了便于说明,仍使用图 8.4.4 的坐标系. 激光束传播方向为 z 方向,观察者面向光源确定光学元件与偏振面的角度. 为了获得椭圆偏振光,把第一个半波菲涅耳棱镜顺时针旋转 11.25°,这样来自染料激光器的垂直线偏振光通过第一个半波菲涅耳棱镜之后,偏振面旋转了 22.5°,再通过偏离垂直方向 22.5°的格兰偏振棱镜提高线偏振光的纯度,然后通过 λ/4 菲涅耳棱镜使其变成长轴在垂直方向的右旋椭圆偏振光. 光束继续穿过第二个半波菲涅耳棱镜,将右旋椭圆偏振光主轴旋转 90°并使其变成左旋椭圆偏振光.

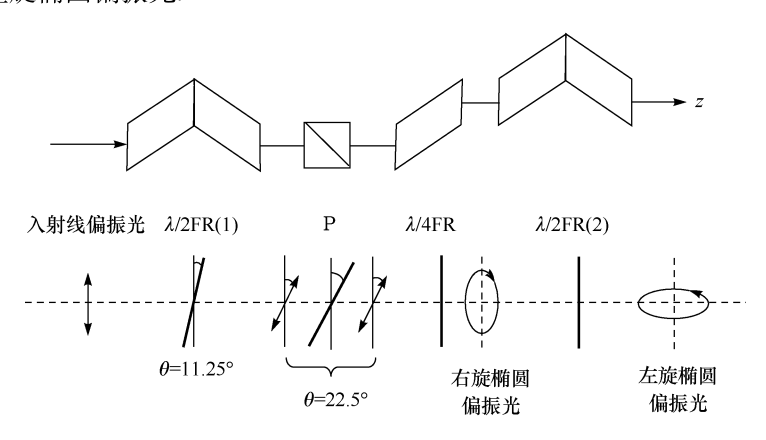


图 8.4.6　操控光场偏振态的棱镜组合光学系统

入射激光束为垂直线偏振光,沿 z 方向传播. 下面一排图方向是观察者面向光源,直线表示对应棱镜的方位,带箭头的线表示相应区域的光场偏振态. 光束经过倾斜 11.25°的半波菲涅耳棱镜(λ/2FR),偏振面旋转了 22.5°,再通过偏离垂直方向 22.5°的格兰偏振棱镜 P,然后通过 λ/4 菲涅耳棱镜(λ/4FR)使其变成长轴在垂直方向的右旋椭圆偏振光,最后一个菲涅耳棱镜将右旋椭圆偏振光主轴旋转 90°并使其变成左旋椭圆偏振光

如果通过格兰偏振棱镜的线偏振光为 45°,则出射光为圆偏振;为获得长轴在水平方向的右旋椭圆偏振光,只需将第一个半波菲涅耳棱镜与格兰偏振棱镜分别按逆时针方向旋转 11.25°和 22.5°即可. 实验还使用了线偏振光. 将第一个半波菲涅耳棱镜与格兰偏振棱镜保持垂直方向,顺时针(或逆时针)旋转第二个半波菲涅耳棱镜 22.5°,即得到偏振方向为 45°的线偏振光;如将第二个半波菲涅耳棱镜旋转 45°,则获得水平偏振的线偏振光.

为了测量椭圆偏振光的椭率,在第二个半波菲涅耳棱镜后面插入另一个格兰偏振棱镜作为检偏器. 每旋转 11.25°测量透过检偏器的光功率直到 360°. 将得到的 32 个数据与对应的角度代入附录 B 所推导的式(B8)和式(B10)即可算出椭圆椭率. 图 4.5.2 数据点清楚地显示了所测透过检偏器的光功率(相对值),拟合曲

线，以及由式(B10)与式(B8)所计算的 a，b 值分别作为椭圆的半长轴和半短轴所绘出的椭圆.

8.5　激光纵模选择及模式监测[①]

8.5.1　法布里-珀罗标准具

法布里-珀罗标准具(F-P 标准具)由两片高反射率表面的平行玻璃平板构成.当两平板间距固定时，称为 F-P 标准具.两平板间距可调时，称为 F-P 干涉仪，这种干涉仪(或标准具)在近代光学中有着广泛的应用，如光谱线宽的测定、激光器的纵模选择以及光谱线波长的绝对测量等.本节首先讨论其工作原理及有关重要概念，然后重点讨论几个应用专题，包括测量光波长、激光线宽以及模式监测的原理和方法，并详细讨论标准具选模，特别是应用于单频可调谐染料激光器中的双耦合标准具(一厚一薄的两个标准具)的调谐与选模原理.值得指出的是，本节所涉及的一些内容、公式推导和某些概念可作为一般光学教科书中关于 F-P 干涉仪有关内容的补充.

1. 自由光谱区

将单色光通过 F-P 干涉仪后，在透镜的焦平面上将形成一组同心圆环.为便于讨论，图 8.5.1 只画出入射角为 θ 的一条光束 a，在两平行板间多次反射后透射的多光束经透镜会聚到焦平面的屏幕上.这些光束因干涉而形成一个亮点或暗点.现在考虑图 8.5.2 所示单束光线透过 F-P 干涉仪简图.透过干涉仪的相邻两光束 a 和 b 的光程差为 $\Delta=AB+BC-AD$，不考虑金属膜表面反射相移引起的程差，经简单的几何运算，可得

$$\Delta=2nd\cos\theta \tag{8.5.1}$$

其中，n 为两反射面之间的材料折射率；d 为两反射面之间的距离(或标准具厚度).当光程差 Δ 等于波长 λ 的整数倍时，经多次反射后透射的多光束相互加强到最大程度，屏幕上将形成一个亮点，即

$$2nd\cos\theta=k\lambda \quad (k=0,1,2,\cdots) \tag{8.5.2}$$

时，干涉极大.式中，k 为干涉级.对于某一给定的 k 值，有一确定的 θ 值.以满足上式干涉极大的 θ 角入射的全部光束在透镜的焦平面上呈现出一道干涉亮圆环，它是张角为 2θ，轴线为干涉仪法线的圆锥面与透镜的焦平面的交线.对应于一个 k 值，有一条干涉圆环；对应于全体 k 值是一组同心圆环(图 8.5.3).

---

① 本节内容根据作者发表的几篇文章(文献[3])加工整理而成.

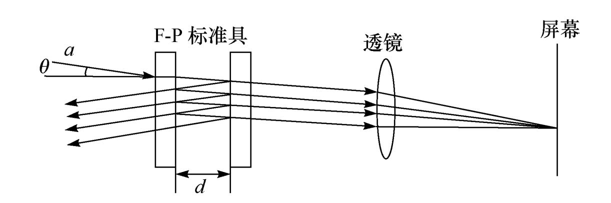


图 8.5.1　一束光通过 F-P 标准具时的情形

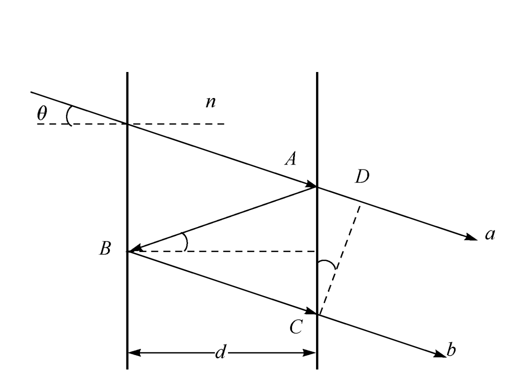


图 8.5.2　单束光线透过 F-P 干涉仪简图

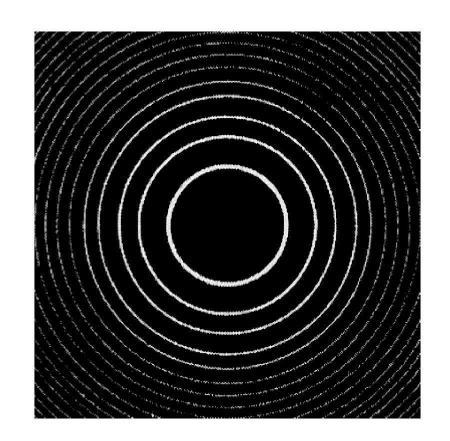


图 8.5.3　F-P 干涉环

由式(8.5.2)可见，如保持 θ 角不变，当波长逐渐减小时，k 值将逐渐增大. 假设当波长慢慢减小到 $\lambda-\Delta\lambda$ 时，干涉级从 k 经过分数干涉级(下文将要讨论)增加到 $k+1$ 级，这时波长为 $\lambda-\Delta\lambda$ 整数干涉级 $k+1$ 级的干涉环将与波长为 λ 的 k 级干涉环重叠，也就是说波长减小时干涉环直径增加. 这从式(8.5.2)也可看出. 这时的波长差 $\Delta\lambda$ 称为自由光谱区，相当于相邻干涉亮圆环之间的波长差，也就是相邻透射峰之间的波长间隔. 下面我们将看到，这是用 F-P 干涉仪(标准具)测量光波长和谱线宽度以及激光输出模式监测的基础.

如保持 θ 角不变，对于波长 $\lambda-\Delta\lambda$，式(8.5.2)为

$$2nd\cos\theta=(k+1)(\lambda-\Delta\lambda) \tag{8.5.3}$$

由式(8.5.1)和式(8.5.3)可得

$$\Delta\lambda=\frac{\lambda}{k+1},\quad \Delta\nu=\frac{\nu}{k+1}$$

一般情况下，干涉级次 $k\gg1$，且 θ 角一般很小，$\cos\theta\approx1$，上式可化为

$$\Delta\lambda=\frac{\lambda}{k}=\frac{\lambda^2}{2nd},\quad \Delta\nu=\frac{c}{2nd} \tag{8.5.4}$$

由此可见，加大平板间隔，自由光谱区减小.

2. 艾里函数与条纹精细度

现在我们讨论透过平面平行板的光强分布.考虑图 8.5.4 中一束以 θ 角入射的光波在一平面平行板两面的多次反射与透射,式(8.5.1)可用两相邻光束的相位差 δ 表示为

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda}\cdot 2nd\cos\theta \tag{8.5.5}$$

A_i 为入射光波振幅;$A_1,A_2,A_3,\cdots$ 为透射光束;$B_1,B_2,B_3,\cdots$ 为反射光束;t,r 分别为入射面振幅透射与反射系数;t',r' 分别为出射面透射与反射系数.

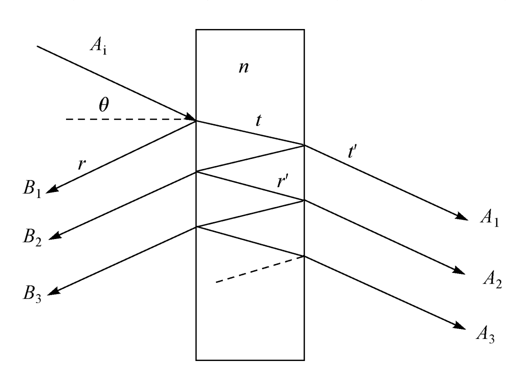


图 8.5.4　平面平行板的多次反射

第一次透射光波的振幅可表示为

$$A_1=tt'A_i$$

第二次透射光波由于两次反射而产生相移 δ,其振幅为

$$A_2=tt'r'^2e^{i\delta}A_i$$

同理,第三次透射光波可表示为

$$A_3=tt'r'^4e^{2i\delta}A_i$$

$$\cdots\cdots$$

全部透射光波振幅之和为

$$\begin{aligned}A_t&=A_itt'(1+r'^2e^{i\delta}+r'^4e^{2i\delta}+\cdots)\\&=\frac{tt'}{1-r'^2e^{i\delta}}A_i\end{aligned}$$

相对透射光强

$$\begin{aligned}\frac{I_t}{I_i}&=\frac{A_tA_t^*}{A_iA_i^*}\\&=\frac{tt'}{1-r'^2e^{i\delta}}\cdot\frac{tt'}{1-r'^2e^{-i\delta}}\end{aligned}$$

$$=\frac{(tt')^2}{1+r'^4-r'^2(e^{i\delta}+e^{-i\delta})}$$

$$=\frac{(tt')^2}{1+r'^4-2r'^2\cos\delta}$$

将三角恒等式 $\cos\delta=1-2\sin^2(\delta/2)$代入上式后，得

$$\frac{I_t}{I_i}=\frac{(tt')^2}{(1-r'^2)^2+4r'^2\sin^2(\delta/2)}$$

对理想的平板，不考虑界面的反射透射损失，$r=r'$，反射率 $R=r^2$，透射率 $T=tt'$，且 $R+T=1$. 最后得到单色光透射的相对强度

$$\frac{I_t}{I_i}=\frac{(1-R)^2}{(1-R)^2+4R\sin^2(\delta/2)}$$

$$=\frac{1}{1+F\sin^2(\delta/2)} \tag{8.5.6}$$

式中

$$F=\frac{4R}{(1-R)^2}$$

式(8.5.6)称为艾里函数. 透射相对强度曲线如图 8.5.5(a)所示. 当相对强度降到峰值强度的一半时，式(8.5.6)可写为

$$\left(1+F\sin^2\frac{\delta_{1/2}}{2}\right)^{-1}=\frac{1}{2}$$

这里用 $\delta_{1/2}$代替了 δ. 经过简单运算有 $\sin\frac{\delta_{1/2}}{2}=\frac{1}{\sqrt{F}}$. 注意到 $F\gg1$，故$\frac{\delta_{1/2}}{2}\approx\frac{1}{\sqrt{F}}$，主最大半宽 $\varepsilon=2\delta_{1/2}=\frac{4}{\sqrt{F}}$. 现在我们考虑描述干涉圈细锐程度的一个重要参数 F_0，定义为相邻透射峰间隔(2π 相位差)与主最大半宽 ε 之比，即

$$F_0=\frac{2\pi}{\varepsilon}=\frac{\pi\sqrt{F}}{2} \quad 或 \quad F_0=\frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \tag{8.5.7}$$

F_0 称为条纹精细度(或精细常数). 在以相位差 δ 为横坐标时，主最大半宽 ε 仅取决于标准具两表面反射率 R 的大小. 反射率越高，条纹精细度越大，干涉环越细锐(图 8.5.5(b)).

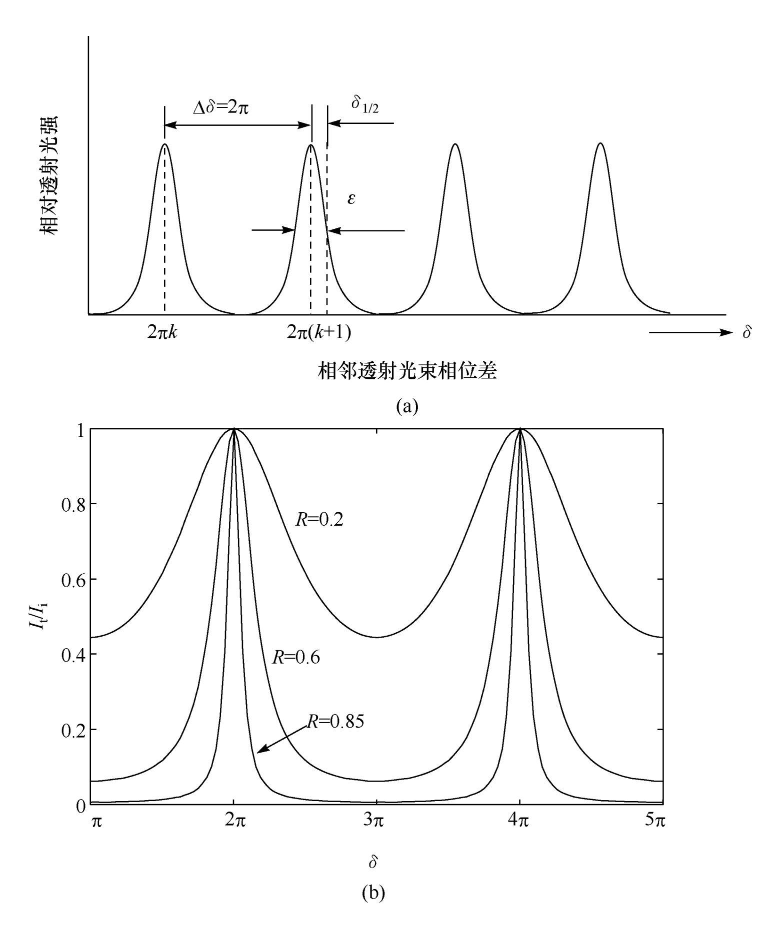


图 8.5.5　F-P 标准具透射曲线

3. 标准具厚度的确定

在 F-P 干涉仪的应用中，有时两平行板间距或标准具厚度是未知的，或者在使用中不便测量，特别是在高分辨率光谱学中染料激光器腔内标准具厚度甚至小到十几微米. 这里给出一种测量平板间距或标准具厚度的方法，在许多场合显示出其优越性，所需仪器设备简单，在一般光学实验室都可使用，所讨论的内容也可帮助读者理解 F-P 干涉仪干涉圈的一些性质.

首先推导一个 F-P 干涉仪两平行板间距 d 与干涉圆环直径的关系式，根据干涉圆环直径即可计算出两平板间距，再讨论测量精度及实验验证.

1）圆环直径与平行板间距的关系

由式(8.5.2)给出干涉级为

$$k=\frac{2nd\cos\theta}{\lambda} \tag{8.5.8}$$

透镜的轴线通常垂直于干涉仪的两平行平板，而垂直于干涉仪平板的入射光会聚于干涉圆环的中心. 此时 $\theta=0$，在这点的干涉级为

$$k_0=\frac{2nd}{\lambda} \tag{8.5.9}$$

显然，在一般情况下 k_0 不是整数，可写为

$$k_0=k_1+e \tag{8.5.10}$$

式中，k_1是整数，为最里圈圆环的干涉级(即最高干涉级)；e 是小数，为中心点的分数干涉级. 这里顺便估算一下最高干涉级的量级. 设 $n=1$，$d=2\text{cm}$，$\lambda=5000\text{Å}$，最高干涉级为 8000. 间隔 d 越大，干涉条纹最高干涉级越大，这使得仪器的可分辨的最小波长间隔越小，也就是自由光谱区越小. 加之平板镀银面的反射率很高，干涉条纹细锐，因此 F-P 干涉仪分辨本领很大.

由内向外第 p 条亮圆环的干涉级为($p=1$ 是最高干涉级)

$$k_p=k_1-p+1$$

相应的角半径为 θ_p，所以

$$\begin{aligned}2nd\cos\theta_p &=k_p\lambda\\ &=(k_1-p+1)\lambda\end{aligned}$$

将式(8.5.9)和式(8.5.10)代入上式得

$$\begin{aligned}2nd\cos\theta_p &=(k_0-p+1-e)\lambda\\ &=\left(\frac{2nd}{\lambda}-p+1-e\right)\lambda\\ &=2nd-(p-1+e)\lambda\end{aligned}$$

改写为

$$2nd(1-\cos\theta_p)=(p-1+e)\lambda$$

当 θ_p 很小时

$$1-\cos\theta_p\approx\frac{\theta_p^2}{2}$$

将此式代入其上面一式得

$$\theta_p^2=\frac{\lambda}{nd}(p-1+e)$$

设第 p 条圆环的直径为 D_p，则有

$$\begin{aligned}D_p^2 &=(2f\theta_p)^2\\ &=\frac{4f^2\lambda}{nd}(p-1+e)\end{aligned}$$

式中，f 为透镜的焦距；λ 为准单色光中心波长.

将第 $p+1$ 道圆环直径的平方减去第 p 道圆环直径的平方，最后得

$$D_{p+1}^2-D_p^2=\frac{4f^2\lambda}{nd}$$

可见，只要量出相邻两圆环的直径，即可计算出干涉仪两平板间距

$$d=\frac{4f^2\lambda}{n(D_{p+1}^2-D_p^2)} \tag{8.5.11}$$

对于 F-P 干涉仪，由于两平板间为空气，可取 $n=1$；但对于标准具，应视其材料的不同取相应材料的折射率 n.

由式(8.5.11)与式(8.5.4)，可得到自由光谱区的另一个表达式

$$\Delta\lambda=\frac{(D_{p+1}^2-D_p^2)\lambda}{8f^2} \tag{8.5.12}$$

由式(8.5.12)可知，如 F-P 干涉仪两平板间距未知，只需测出相邻两圆环的直径 D_{p+1} 和 D_p，即可算出自由光谱区 $\Delta\lambda$（已知波长 λ 和透镜焦距 f）. 在 8.5.2 节我们将看到，测量光谱线宽度和激光模式结构时，必须要首先确定自由光谱区.

2）测量与计算方法

首先将 F-P 干涉仪的两平板调节到大致所需要的距离，再将 He-Ne 激光通过干涉仪，用肉眼在背面可以观察到一串亮光点，说明两平板没有平行. 然后一边观察一边调整相应的螺钉，使一串亮光点聚合成一个中心亮点为止. 此时随即出现一组清晰的同心圆环，说明干涉仪的平行度已经调好. 用照相机拍摄干涉环，将底片置于读数显微镜下读出最里圈的两道环直径（使用数码相机则更为方便），代入式(8.5.11)即可计算出 d 值.

这里需要说明的是在实际计算中最好取里圈的两道环，即取 $p=1$，因为式(8.5.11)是在假定 θ_p 很小时导出的. 如果用外圈的环，θ_p 随 p 的增大而增大，这样会带来较大的误差.

3）测量精度分析

由式(8.5.11)可知，透镜焦距 f 和干涉环直径 D 的测量精度决定着 d 值的精度. 波长 λ 的误差不必考虑，因为 He-Ne 激光的波长已有精确数值，通常取 $\lambda=6328\text{Å}$ 就已精确到 0.05％.

取 $p=1$，把 f、D_1、D_2 作为 d 的自变量，对式(8.5.11)全微分，并忽略高阶无穷小，用 d 的全增量代替全微分，得到

$$\begin{aligned}\Delta d&=\frac{\partial d}{\partial f}\Delta f+\frac{\partial d}{\partial D_1}\Delta D_1+\frac{\partial d}{\partial D_2}\Delta D_2\\&=\frac{8f\lambda}{D_2^2-D_1^2}\Delta f+\frac{8f^2\lambda D_1}{(D_2^2-D_1^2)^2}\Delta D_1-\frac{8f^2\lambda D_2}{(D_2^2-D_1^2)^2}\Delta D_2\end{aligned}$$

$$=2d\left(\frac{\Delta f}{f}+\frac{D_1^2}{D_2^2-D_1^2}\frac{\Delta D_1}{D_1}-\frac{D_2^2}{D_2^2-D_1^2}\frac{\Delta D_2}{D_2}\right)$$

$$=2d\left(\delta_f-\frac{D_2^2}{D_2^2-D_1^2}\delta_2+\frac{D_1^2}{D_2^2-D_1^2}\delta_1\right)$$

式中，δ_f，δ_1，δ_2为别为 f，D_1，D_2 的相对量误差. 由于测量工具及测量条件相同，δ_1、δ_2 应近似相等. 由表 8.5.1 的实际数值也可看出. 此处，$\delta_1=2.1\times10^{-3}$，$\delta_2=2.2\times10^{-3}$. 可令 $\delta_1=\delta_2=\delta_D$，上式简化为

$$\Delta d=2(\delta_f-\delta_D)d$$

用相对误差表示为

$$\frac{\Delta d}{d}=2(\delta_f-\delta_D) \tag{8.5.13}$$

只要估计出相对误差 δ_f、δ_D，就可由式(8.5.13)计算出 d 值的测量精度.

表 8.5.1　干涉圈直径 D 的测量值

测量次数 / 圆环直径	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D_1/mm	6.358	6.336	6.319	6.324	6.350	6.341	6.342	6.332	6.319	6.338
D_2/mm	8.192	8.190	8.206	8.190	8.174	8.186	8.180	8.169	8.141	8.156

为了确定 D 的相对测量误差 δ_D，我们曾对一组干涉圆环用读数显微镜仔细读出 D_1、D_2的值. 每测一个值，转动干涉圈底片，在十个不同方向的直径上读出十个数值，以避免圆心定位误差，并在每次测量时都使显微镜的十字丝中心越过圆环中心点，以尽量减小测量误差 Δ. 取十次平均值作为真值 D，由各次测量的误差按公式

$$\sigma=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\Delta_i^2}{n}}$$

求出一次测量的均方根误差为 $\sigma_1=0.013$mm，$\sigma_2=0.018$mm，其相对误差均约为 2.0×10^{-3}(表 8.5.2). 使用照相机拍摄干涉圆环时，相机给出的镜头焦距 f 的相对误差如定为 0.5%(实际还要小于此值)，并取 $\delta_f>0$，$\delta_D<0$，由此计算出 d 值可能的最大误差为

$$\begin{aligned}\Delta d&=2(\delta_f-\delta_D)d\\&=2\times(0.005+0.002)d\\&=0.014d\end{aligned}$$

即 d 值相对误差为

$$\frac{\Delta d}{d}=1.6\%$$

如欲提高测量精度可对透镜的焦距用光学方法仔细确定，并要进行波长修正，换算成 He-Ne 激光 6328Å 时的焦距. 但在激光的谱线宽度测量，光谱线波长比较，以及选模用标准具厚度的确定中，这一精度已经足够.

表 8.5.2　*d* 值的确定

圆环直径	平均值	均方误差	相对误差	D_1^2	D_2^2	$D_2^2-D_1^2$	d/mm
D_1/mm	6.335	0.013	2.1×10^{-3}	40.132	66.880	26.748	0.318
D_2/mm	8.178	0.018	2.2×10^{-3}				

注：圆环直径读数中，小数点后第三位为估读值.

为了对理论上所分析的精度进行验证，我们将自制的 F-P 干涉仪的两平板调节到几乎相接触的程度，用波长为 6943Å 的红宝石激光和波长为 6328Å 的 He-Ne 激光分别通过干涉仪，用焦距为 58mm 的照相机拍摄了两组干涉圆环进行对比，所测得的 d 值分别为 0.039mm 及 0.040mm（表 8.5.3）. 如取二者平均值 $d=0.0395$mm 作为其真值，则测量的相对误差为 1.25%，这正好在上面所分析的精度范围以内.

表 8.5.3　两种波长对比测量

λ/Å	D_1/mm	D_2/mm	$D_2^2-D_1^2$	d/mm
6943	15.14	21.60	237.24	0.039
6328	14.60	20.60	211.20	0.040

注：圆环直径读数中，小数点后第三位为估读值.

8.5.2　波长、线宽测量及模式监测

用 P-P 干涉仪进行光谱线的波长比较一直是其重要应用之一. 置于真空室中，并保持恒温的 F-P 标准具与摄谱仪联合使用，可以高精度测量光波波长. 但一般光学实验室对新测的光谱线或激光输出波长（这里指可调谐激光器）并不需要很高精度；无需建立一套这样复杂的装置，通常使用摄谱仪、单色仪或谱线分析仪之类的光谱仪器已满足要求. 但在很多场合，使用这些仪器仍然没有必要. 本书所提出的方法简单实用，不需要昂贵的设备. 一块薄标准具代替了笨重的光谱仪器，既可测量光波长也可测量激光输出谱线的宽度和模式结构. 其精度虽低于光谱仪，但对很多不需要获得精确结果的实验足以满足要求.

1. 激光波长测量

8.5.1 节导出一个计算 F-P 干涉仪平板间距 d 的计算公式（8.5.11）：

$$d=\frac{4f^2\lambda}{n(D_{p+1}^2-D_p^2)}$$

式中，f 为拍摄干涉环时透镜或照相机镜头的焦距；λ 为使用的激光波长，通常用 He-Ne 激光波长 6328Å；n 为 F-P 干涉仪两平板之间介质的折射率，如为空气，取 $n=1$；D_{p+1}、D_p 为从内向外数第 $p+1$ 及 p 条圆环的直径，通常取 $p=1$，即最里圈两道圆环.

现令上式中的波长 λ 为待测光波长；D_2、D_1 分别为待测光干涉环最里圈两道圆环直径；λ'为已知激光波长，通常用 He-Ne 激光 6328Å 作波长标准；D_2'、D_1'分别为已知激光波长产生的干涉环最里圈两道圆环直径. 这样，上式可分别写成

$$d=\frac{4f^2\lambda}{n(D_2^2-D_1^2)},\quad d=\frac{4f^2\lambda'}{n(D'^2_2-D'^2_1)}$$

由此二式可得

$$\lambda=\frac{D_2^2-D_1^2}{D'^2_2-D'^2_1}\lambda' \tag{8.5.14}$$

由式(8.5.14)可知，只要将标准光与待测光先后通过标准具分别拍摄下两组干涉环，用读数显微镜读出 D_2、D_1、D'_2、D'_1，即可求出未知波长 λ. 如有条件使用面阵或线阵 CCD 测量，方便且精度高.

2. 标准具厚度选择

本测量对标准具要求不高. 由于采用薄标准具，其平面度达到 $\lambda/10$ 已足够. 如做成两平板间距可调，只需用固体激光器腔片调整架改装，使其间距在 0～2mm 可连续调节. 实验方法与 8.5.1 节相同. 这里要指出使用薄标准具有两方面原因：一是标准具的自由光谱区必须大于被测光波的线宽，否则各级干涉圈互相重叠. 自由光谱区 $\Delta\lambda=\frac{\lambda^2}{2nd}$是与标准具厚度 d 成反比的，所以当被测光谱线较宽时，就应选择薄标准具，使自由光谱区增大. 二是为提高测量精度必须加大圆环直径，这会使相对测量误差减少，要达到这一要求也要采用薄标准具. 从下面的简单推导可以看出. 测量激光线宽及模式结构则需要厚标准具.

设 k_1 为最里圈干涉圆环的干涉级，即最高干涉. k_0 为中心点的干涉级，一般不为整数，我们有

$$2nd\cos\theta_1=k_1\lambda$$

$$k_1=k_0-e\quad(0<e<1)$$

在圆环中心有

$$\theta_0=0,\quad \cos\theta_0=1$$

所以由

$$2dn\cos\theta_0=k_0\lambda$$

得到

$$2nd=k_0\lambda$$

由上面三式可解出

$$\cos\theta_1=1-\frac{\lambda}{2nd}\cdot e \tag{8.5.15}$$

可见当 d 减小时 θ_1 增大,又因 θ_1 很小,最里圈圆环半径 $r_1=f\theta_1$ 也增大. 另外,由式(8.5.11)可见,当 d 减小时,$D_{p+1}^2-D_p^2$ 增大. 这意味着各相邻圆环之间的面积随之增加.

由此可知,随着标准具厚度的减小,各干涉圆环直径也随之增大.

另外,必须选用较高反射率的膜层,因为要提高圆环直径的测量精度必须尽量使圆环细锐(图 8.5.5(b)). 通常选用 $R=0.8\sim0.9$.

3. 精度分析与实验验证

为了估计这种测量方法的精度,用与 8.5.1 节类似的方法可以导出一个计算误差的简单公式.

将式(8.5.14)中的 D_1、D_2、D_1'、D_2'作为 λ 的自变量对该式全微分,并忽略高阶无穷小,用 λ 的全增量代替全微分,得到

$$\begin{aligned}\Delta\lambda&=\frac{\partial\lambda}{\partial D_2}\Delta D_2+\frac{\partial\lambda}{\partial D_1}\Delta D_1+\frac{\partial\lambda}{\partial D_2'}\Delta D_2'+\frac{\partial\lambda}{\partial D_1'}\Delta D_1'\\&=\left[\frac{2D_2\Delta D_2}{D_2'^2-D_1'^2}-\frac{2D_1\Delta D_1}{D_2'^2-D_1'^2}+\frac{2(D_2^2-D_1^2)D_2'\Delta D_2'}{(D_2'^2-D_1'^2)^2}-\frac{2(D_2^2-D_1^2)D_1'\Delta D_1'}{(D_2'^2-D_1'^2)^2}\right]\lambda'\\&=2\left[\frac{D_2^2}{D_2'^2-D_1'^2}\cdot\frac{\Delta D_2}{D_2}-\frac{D_1^2}{D_2'^2-D_1'^2}\cdot\frac{\Delta D}{D_1}\right.\\&\quad\left.+\frac{(D_2^2-D_1^2)D_2'^2}{(D_2'^2-D_1'^2)^2}\cdot\frac{\Delta D_2'}{D_2'}-\frac{(D_2^2-D_1^2)D_1'^2}{(D_2'^2-D_1'^2)^2}\cdot\frac{\Delta D_1'}{D_1'}\right]\lambda'\end{aligned}$$

令

$$\delta_1=\frac{\Delta D_1}{D_1},\quad \delta_2=\frac{\Delta D_2}{D_2}\quad \delta_1'=\frac{\Delta D_1'}{D_1'},\quad \delta_2'=\frac{\Delta D_2'}{D_2'}$$

它们分别为 D_1、D_2、D_1'、D_2'的相对测量误差,由于测量工具及测量条件相同,并且其值相差并不太大,δ_1、δ_2、δ_1'、δ_2'应近似相等. 由 8.5.1 节给出的实验数据也可看出,如用 δ 代替 δ_1、δ_2、δ_1'、δ_2',并使用关系式(8.5.14),上式可简化为

$$\begin{aligned}\Delta\lambda&=2\left[\frac{D_2^2-D_1^2}{D_2'^2-D_1'^2}\delta+\frac{(D_2^2-D_1^2)(D_2'^2-D_1'^2)}{(D_2'^2-D_1'^2)^2}\delta\right]\lambda'\\&=2\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\delta+\frac{\lambda}{\lambda'}\delta\right)\lambda'=4\delta\lambda\end{aligned}$$

用相对误差表示为

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=4\delta \tag{8.5.16}$$

前面已给出了圆环直径测量的相对误差为 $\delta=2\times10^{-3}$，这是基于一次测量的均方误差得出的. 为了提高测量精度，可以对圆环直径多次测量，取其平均值进行计算，这样误差会大大减小. 根据误差理论，n 次等权观测的平均值的均方误差为一次观测的均方误差的$\frac{1}{\sqrt{n}}$. 这样用 n 次等权测量的平均值进行计算，其误差应为$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=\frac{4\delta}{\sqrt{n}}$，如取 $n=4$，则$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=2\delta=4\times10^{-3}$. 由此对于 $\lambda=5000\text{Å}$ 的光波，所测波长误差为 $\Delta\lambda=20\text{Å}$.

为了验证其测量精度，我们用 He-Ne 激光作为已知波长光源测量氩离子激光 4800Å 和 5145Å 的两条谱线，有关数据和所测结果列于表 8.5.4. 如取 4 次测量的平均值计算，其误差正好在上面所分析的范围之内. 如果需要提高精度，例如，对于 5000Å 的光波，欲使测量误差为 10Å，则由

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=\frac{4\delta}{\sqrt{n}}$$

可知

$$n=\left(\frac{4\delta\lambda}{\Delta\lambda}\right)^2=16$$

即取 16 次等权测量的平均值进行计算，测量 $\lambda=5000\text{Å}$ 的光波误差为 10Å. 另外，如前所述，使用较长焦距的透镜使干涉圈直径增大，相对测量误差会减小.

表 8.5.4　用标准具测量光波长实验验证

激光波长		He-Ne 6328Å		Ar^+ 4880Å		Ar^+ 5145Å	
干涉环直径		D_1'	D_2'	D_1	D_2	D_1	D_2
测量数据/mm	1	3.695	5.228	2.675	4.235	3.042	4.519
	2	3.621	5.237	2.726	4.215	3.083	4.535
	3	3.176	5.241	2.646	4.232	3.061	4.540
	4	3.775	5.249	2.681	4.209	3.075	4.528
	平均	3.702	2.239	2.682	4.222	3.065	4.531
由测量数据计算的波长值/Å				4896		5128	
波长测量误差/Å(相对误差)				+16(+0.3%)		−17(−0.3%)	

注：(1) 表中圆环直径读数中，小数点后第三位为估读值.

(2) 用 8.5.1 节的方法，对上面三种激光波长所测得的标准具厚度分别为 0.620mm、0.618mm、0.622mm.

顺便指出,这种方法的精度虽不够高,但避免了使用单色仪、摄谱仪等光谱仪器,对于很多实验室只需粗测光波波长,这是一种简便的方法. 特别对于可调谐染料激光器,在用标准具测量其线宽的同时就可测出其波长,这在试验染料激光器本身或在将其作为激发光源的应用中都是有价值的.

我们这里讨论的情况是,标准具厚度(或 F-P 干涉仪两反射镜面间隔)d 是未知的,测量光谱线的绝对波长需要借助 He-Ne 激光作为标准波长进行比较. 但如 d 是已知的,则无需标准波长就可以直接测量. 式(8.5.11)可写成

$$\lambda=\frac{n(D_{p+1}^2-D_p^2)d}{4f^2} \tag{8.5.17}$$

此式所有参数都是已知的. 只要测量出两相邻干涉圈的直径 D_{p+1} 和 D_p 即可算出光源的波长.

4. 光谱线宽测量及模式监测

如上所述,通过比较自由光谱区和干涉圆环的宽度,还可以测量光谱线宽或激光输出谱线的模式结构. 谱线宽度与自由光谱区之比等于圆环的宽度与相邻干涉环间隔之比,由此可得到光谱线的宽度或精细结构. 现在看几个实际例子.

在 20 世纪 70 年代初,作者曾用自制的 F-P 干涉仪(两片固体激光器腔片和调整架)测量红宝石激光线宽. 因年代久远,照片已丢失,现用图 8.5.6 作替代说明. 图中 F-P 干涉圈清晰地显示了超冷氘灯光源发出的光谱线的精细结构(双线形成两组圆环). 对于任何光源,都可由这里所讨论的方法,通过拍摄类似于图 8.5.6 的 F-P 干涉环获得谱线的波长、线宽和纵模间隔.

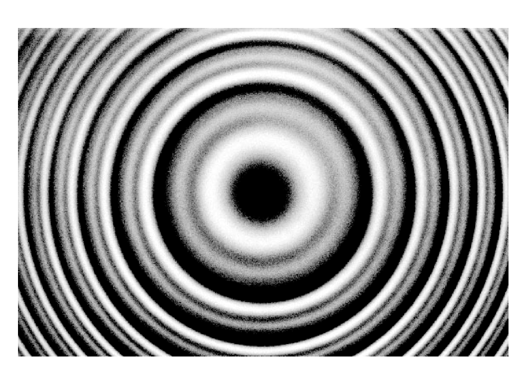
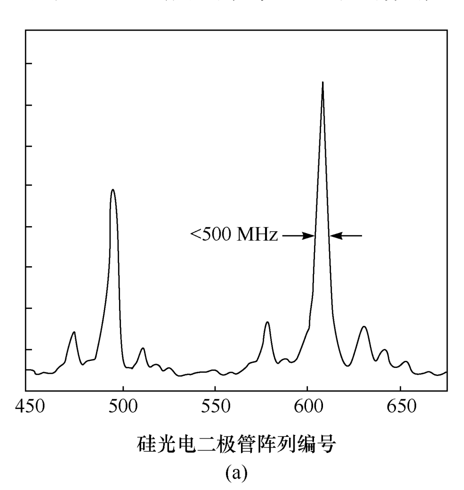


图 8.5.6　氘灯光源光谱线精细结构
(本照片取自 Creative Commons,作者:John Walton)

前面已经说明,当光谱线较宽时,要用较薄的标准具. 这里需要指出,如果所测线宽很窄,如谱线的精细结构等,则需用较厚的标准具. 原理已在前面讨论过. 在测量之前首先要估计线宽和自由光谱区来确定标准具的厚度,或在测量时进行调整.

5.3.2 节曾提到为了使可见光基波与倍频紫外激光相干，二者光程必须很好地匹配，为此需要知道激光的相干长度. 这里也是用一自制的标准具测得染料激光线宽为$\Delta\nu \approx 10\text{GHz}$，其相干时间约为频带宽度的倒数，即$\Delta t \approx 1/\Delta\nu = 10^{-10}\text{s}$，由此得到相干长度为 $c\Delta t \approx 3\text{cm}$($c$ 为光速). 这一结果对调整光程的匹配十分重要. 也就是说，实验中所使用的马赫-曾德尔干涉仪两臂的光程差必须调整在 0.3cm 之内(即光程差至少在相干长度的十分之一以内)才可使两光束获得满意的相干.

对于有条件的实验室，在很多应用中并不需要拍摄干涉环，可以把干涉环成像到 CCD 或光电二级管阵列探测器，并在计算机上显示出环的横截面强度. 我们曾对诱导耦合等离子体原子荧光激发光谱实验中的 YAG 倍频激光泵浦的染料激光器输出模式用 F-P 标准具进行监测[4]，图 8.5.7 是测得的激光模式结构. 记录干涉环的探测器是 1024 线阵列硅光电二极管. 图 8.5.7(a)是染料激光振荡级输出的两个干涉级的干涉环截面的相对亮度，每一个都清楚地显示了三个纵模，也就是干涉图上同一干涉级的三个圆环. 中心主环的亮度约为两个伴环的 5 倍，中心主模(主峰)半宽(FWHM)约 500MHz，两个主模间隔就是前面所说的自由光谱区. 图 8.5.7(b)是染料激光放大级的输出模式结构，上下两组(虚线和实线)是先后两次(相隔 1min)激光脉冲所记录的数据，可以看到两次记录之间的谱线漂移.



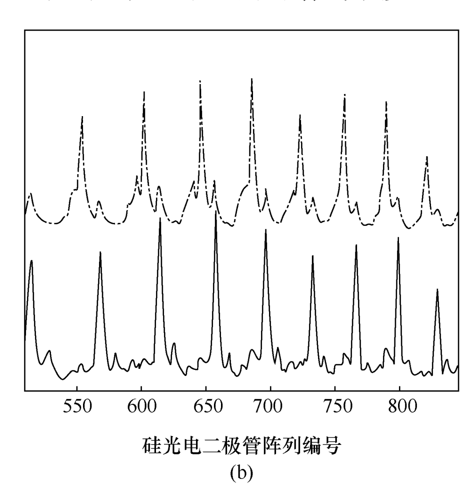


图 8.5.7　染料激光器输出模式结构

(a) 振荡级输出；(b) 放大级输出，上下两组是先后两次激光脉冲测得的

8.5.3　双标准具选模

对于固体或气体激光器，一般只需在谐振腔内插入一个标准具就可获得单纵模输出；但对增益线宽很大的激光器，特别是可调谐染料激光器，要想获得单模输

出，必须在腔内放置相互平行、一厚一薄的两个标准具来进行选模. 本节我们将详细讨论其工作原理，并称之为“双耦合标准具”.

1．单标准具选模原理

在固体或气体激光器中，为获得单纵模输出，可以在腔内加一适当厚度的标准具[5]. 最大透射波长由

$$2nd\cos\theta = k\lambda$$

确定. 各参数的意义见 8.5.1 节和 8.5.2 节. θ 角一般很小，此处可以近似地认为是激光器轴线与标准具法线的夹角. 下面我们会提到，输出波长的调谐是通过调节标准具在激光谐振腔内倾斜角度 θ 而实现的 .

如前所述，以频率表示的自由光谱区为

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nd} \tag{8.5.18}$$

对于激光振荡腔，自由光谱区就是激光纵模间隔 $\Delta\nu_L = \dfrac{c}{2nL}$，如图 8.5.8(a)所示，$L$ 是激光谐振腔长度. 顺便指出，减小谐振腔长度 L，将使模间隔加大，也可起到选模作用. 但由于激光器件结构或其他条件的限制，有时腔长不可能压缩得太短，而且腔长缩短，光束发散角加大，因此很多场合都用标准具选模. 图 8.5.8(b)是激光谐振腔内选模标准具的透射曲线. 通常只要适当选择标准具厚度 d 及反率射，使 $\Delta\nu$ 大于激光器增益线宽的一半，就可以只有一个纵模振荡，而其他的模被抑制，如图 8.5.8(c)所示. 但对于某些激光器，特别是可调谐染料激光器，由于其增

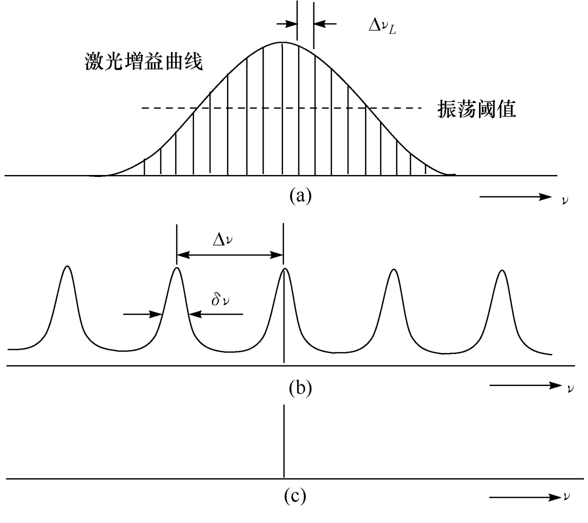


图 8.5.8　单标准具选模原理

益线宽很宽，欲获得单模输出，必须在谐振腔内插入两个不同厚度平行放置的标准具. 因为两个标准具是耦合在一起使用的，我们称之为双耦合标准具（或简称双标准具）.

2. 双标准具选模原理

8.5.1 节已经讨论过，单色光透过标准具的相对强度由艾里函数

$$\frac{I_t}{I_i}=\frac{1}{1+F\sin^2(\delta/2)}$$

表示. 式中

$$F=\frac{4R}{(1-R)^2}$$

为只取决于标准具两表面反射率的常数. 如 8.5.1 节所述，在以相位差 δ 为横坐标时，主最大半宽

$$\varepsilon=\frac{4}{\sqrt{F}}$$

仅取决于标准具两表面反射率 R 的大小（图 8.5.5）. 反射率越高，精细常数越大，即主最大半宽度 ε 越小；在以波长 λ 或频率 ν 为横坐标时，透射峰半宽则同时取决于反射率及标准具厚度. 下面导出相应的关系式加以说明.

式(8.5.5)中两相邻光束的相位差 δ 可表示为频率 ν 的函数

$$\delta=\frac{4\pi nd\cos\theta}{c}\nu \tag{8.5.19}$$

由此可见，当标准具倾角 θ 不变时，透射光频率的改变与两相邻光束的相位差的改变成正比. 因此

$$\Delta\nu=\frac{c}{4\pi nd\cos\theta}\Delta\delta$$

当 $\Delta\delta=2\pi$ 时

$$\Delta\nu=\frac{c}{2nd}\quad(\cos\theta\approx1) \tag{8.5.20}$$

这正是标准具的自由光谱区，此处就是两个纵模的频率间隔.

令式(8.5.19)中的 θ 角不变，将 δ 作为 ν 的函数进行微分：

$$\mathrm{d}\delta=\frac{4\pi nd\cos\theta}{c}\mathrm{d}\nu$$

式中，$\mathrm{d}\delta$ 相当于图 8.5.5(a)中的 $\delta_{1/2}$，注意以两相邻光束相位差 δ 为横坐标时主最大半宽 $\varepsilon=2\delta_{1/2}=\dfrac{4}{\sqrt{F}}$，上式可写成

$$\delta\nu = \frac{c\varepsilon}{8\pi nd\cos\theta} = \frac{c}{2\pi nd\cos\theta}\cdot\frac{1}{\sqrt{F}} \tag{8.5.21}$$

此式表示以频率 ν 为横坐标时透射峰半宽 $\delta\nu$ 的表达式. 这里我们看到 $\delta\nu$ 同时取决于标准具反射率及厚度.

将式(8.5.19)代入 8.5.1 节艾里函数(8.5.6),就可绘出以频率 ν 为横坐标的透射曲线图 8.5.8 和图 8.5.9.

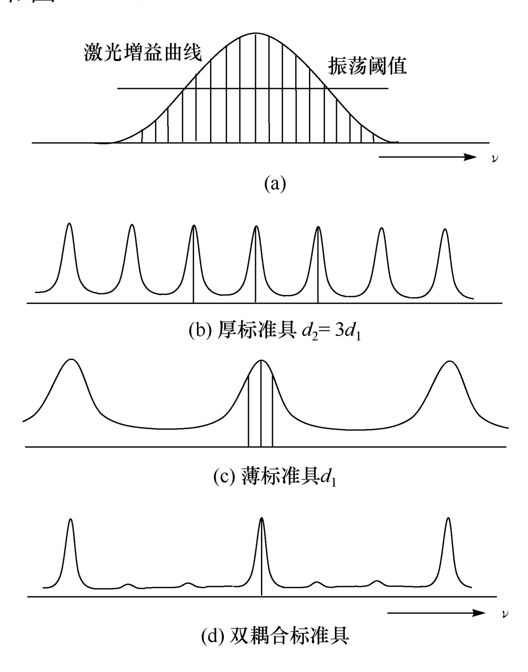


图 8.5.9　双耦合标准具选模原理

现在讨论两个标准具的厚度与选模的关系. 由式(8.5.20)和式(8.5.21)看到,当 d 减小时 $\Delta\nu$ 和 $\delta\nu$ 同时增大. 这可从图 8.5.9(b)和(c)清楚地看出. 对于增益线宽大的激光器,为了满足两相邻透射峰间隔 $\Delta\nu$ 大于增益线宽而选用一个较薄的标准具就会使得透射峰半宽 $\delta\nu$ 也变大. 因此,尽管在增益曲线内只有一个透射峰,但在其半宽度内仍包含着很多纵模(图 8.5.9(c));如果只用一较厚的标准具,使得在透射峰半宽度内只有一个纵模起振,则透射峰间隔 $\Delta\nu$ 也相应缩小,这使得在增益曲线内出现多个透射峰,结果仍然是多模输出(图 8.5.9(a)和(b)). 但如采用两个平行放置的标准具,情况就大不相同了. 设两个标准具的厚度为 d_1、d_2,倾角 θ 相同,由式(8.5.2),两个标准具同时满足同一峰值透射频率 ν_m 时,有

$$2nd_1\cos\theta=k_1\ \frac{\nu_m}{c}$$

$$2nd_2\cos\theta=k_2\ \frac{\nu_m}{c}$$

可得

$$\frac{d_1}{d_2}=\frac{k_1}{k_2}$$

由此可知,欲使两标准具峰值透过波长(频率)相匹配,必须使一个标准具的 k_1 级透射峰与另一标准具的 k_2 级透射峰重合,这就需要其厚度比为整数. 例如,设 $d_2=3d_1$,这时由式(8.5.20)可知,两个标准具的透射峰间隔之比 $\frac{\Delta\nu_{k1}}{\Delta\nu_{k2}}=3$,如图 8.5.9(b)和(c)所示. 厚标准具的其他透射峰位于薄标准具低透射区而被抑制,所以双耦合标准具的透射峰间隔与薄标准具相同,且半宽度也压窄了. 这也可由下式看出[2]:

$$\varepsilon_2=\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{\left(F_2+\frac{F_1}{a^2}\right)+\sqrt{F_2^2+\frac{6F_1F_2}{a^2}+\frac{F_1^2}{a^4}}}} \tag{8.5.22}$$

式中,α 为两标准具厚度比;ε_2 为厚标准具主最大半宽度;F_1,F_2 为薄、厚两标准具在式(8.5.6)中的 F 参数. 显然,ε_2 小于单独一个标准具时的半宽 $\frac{1}{\sqrt{F_2}}$. 由式(8.5.9)可知 $\Delta\nu\propto\varepsilon$,所以双耦合标准具透射峰的半宽度比厚标准具的半宽度还要小. 由此就可以恰当地选择 d_1 与 d_2 的比值以及反射率 R_1、R_2,而使透射峰间隔 $\Delta\nu$ 大到在增益线宽内只有一个透射峰,并使透射峰半宽 $\delta\nu$ 小到只有一个纵模超过阈值振荡(图 8.5.9(d)). 例如,Hall 和 Lee 研制的单模染料激光器[6]使用的两个标准具的自由光谱区分别为 $\Delta\nu_1=200\text{GHz}$ 和 $\Delta\nu_2=20\text{GHz}$. 可算出其厚度分别为 $d_1=0.5\text{mm}$,$d_2=5\text{mm}$;反射率分别为 $R_1=40\%$,$R_2=20\%$.

需要顺便指出的是,在调频单模输出的染料激光器中两个标准具的倾角 θ 改变时透射波长的峰值移动 $\Delta\lambda$ 也相同,而与标准具的厚度无关. 设 λ_0 为 $\theta=0$ 时的透射波长,$\lambda_0-\Delta\lambda$ 为 θ 角时的透射波长,则

$$2nd\cos\theta'=k(\lambda_0-\Delta\lambda)$$

式中,$\theta'=\frac{\theta}{n}$为折射角.

因标准具在腔内的倾斜角度 θ 一般很小,$\cos\theta'\approx1-\frac{\theta'^2}{2}$. 上式可写为

$$2nd\left(1-\frac{\theta^2}{2n^2}\right)=k(\lambda_0-\Delta\lambda)$$

注意到

$$2nd = k\lambda_0$$

有

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0 \theta^2}{2n^2} \tag{8.5.23}$$

由此可看出，当标准具在腔内倾斜一角度 θ 时，透射波长的峰值移动 $\Delta\lambda$ 与厚度 d 无关.

还要指出，标准具的倾斜是由一联动机构同步调节的. 由于在倾角改变时最大透射波长(因而输出波长)也随之改变，所以应与腔内其他波长选择元件(如棱镜、光栅)相匹配.

另外，在使用两个标准具选模而不需要调谐时，两标准具厚度不一定要整数比，但要把它们分别倾斜到不同的角度，使其透射峰与增益曲线的峰值重合. 如 Culshaw 等[7]在 Nd∶YAG 激光器腔内加了两个厚度为 2mm 及 11mm 的熔触石英标准具获得单模输出.

最后需指出，在调频染料激光器中必须加上棱镜或光栅等色散元件预色散后，标准具才可充分发挥其选模与调频作用.

参 考 文 献

[1] Helm H，Bjerre N，et al. Phys. Rev. Lett.，1993，70：3221

[2] Born M，Wolf E. Principles of Optics. Oxford：Permagon Press Ltd，1964

[3] 汪正民. 应用光学，1983，6：7；应用激光联刊，1984，4(1)：23；光学与光谱技术，1984，5(2)：47；光学与光谱技术，1985，6(1)：74

[4] Vera J A，et al. Spectrochimica Acta，1991，46B(13)：1689

[5] Hercher M. Appl. Opt.，1969，8：1104

[6] Hall J L，Lee S A. Tunable Laser and Applications. Berlin，Heidelberg，New York：Springe-Verlag，1976

[7] Culshaw W，et al. IEEE. J. Quantum Electronics，1974，QE-10：253

附　　录

A. 通过偏振器产生的椭圆偏振光强度表达式 $P_t = P_0(|\varepsilon_1|^2 \sin^2\vartheta' + |\varepsilon_3|^2 \cos^2\vartheta')$ 的推导

偏振光的状态可用琼斯矢量表示，而线性光学元件则可用琼斯矩阵表示. 当偏振光通过偏振器件(偏振片或偏振棱镜等)时，把光的原偏振状态的琼斯矢量乘以光学元件的琼斯矩阵，即可算出光通过偏振器后新的偏振态.

现在我们推导通过偏振器产生的椭圆偏振光强度表达式. 光学元件的琼斯矩阵可以用来表达该元件输入端到输出端光场分量之间的关系. 例如，一个在竖直方向(z 方向)通光的偏振棱镜透过的竖直方向偏振分量不变，但阻挡了水平(x 方向)偏振分量，即

$$E'_x = 0$$
$$E'_z = E_z$$

一般情况，可表示为

$$\begin{aligned} E'_x &= p_x E_x \\ E'_z &= p_z E_z \end{aligned} \qquad (0 \leqslant p_{x,z} \leqslant 1)$$

式中，E'_x，E'_z 为透过偏振器的场强分量；E_x，E_z 为入射光场强分量. 透射光和入射光光场分量之间的关系可表示为

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_x & 0 \\ 0 & p_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_z \end{pmatrix}$$

对于竖直偏振器，因 $p_x = 0$，$p_z = 1$，故其琼斯矩阵为

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{pv}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

式中，角标 pv 表示竖直偏振. 将旋转矩阵

$$\boldsymbol{J}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

应用到竖直偏振器的琼斯矩阵，并将此偏振器从竖直方向旋转一个 θ 角，得到

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J}_{\mathrm{p_rot}} &= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$=\begin{pmatrix}\sin^2\theta & -\sin\theta\cos\theta\\ -\sin\theta\cos\theta & \cos^2\theta\end{pmatrix}$$

对两轴在 x 和 z 方向的椭圆偏振光，其琼斯矢量为

$$\boldsymbol{J}_{\text{ellip}}=\begin{pmatrix}E_1\\ \mathrm{i}E_3\end{pmatrix}$$

由 8.4 节的讨论可知，该矢量表示右旋椭圆偏振光. 因此椭圆偏振光通过从竖直方向旋转 θ 角的偏振器后，出射光的偏振态可表示为

$$\boldsymbol{J}_{\text{trans}}=\boldsymbol{J}_{\text{p_rot}}\cdot\boldsymbol{J}_{\text{ellip}}=\begin{pmatrix}\sin^2\theta & -\sin\theta\cos\theta\\ -\sin\theta\cos\theta & \cos^2\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_1\\ \mathrm{i}E_3\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}E_1\sin^2\theta-\mathrm{i}E_3\sin\theta\cos\theta\\ -E_1\sin\theta\cos\theta+\mathrm{i}E_3\cos^2\theta\end{pmatrix}$$

因此椭圆偏振光通过偏振器后的光场功率为

$$P=\boldsymbol{J}^{+}_{\text{trans}}\cdot\boldsymbol{J}_{\text{trans}}$$

$$=E_1^2\sin^2\theta+E_3^2\cos^2\theta$$

式中，$\boldsymbol{J}^{+}_{\text{trans}}$ 为共轭转置矩阵.

用第 4 章所使用的符号代替，即 $E_1=|\varepsilon_1|, E_2=|\varepsilon_3|, \theta=\vartheta'$，且 $P=\dfrac{P_{\text{t}}}{P_0}$，就得到了第 4 章式(4.5.2)

$$P_{\text{t}}=P_0(|\varepsilon_1|^2\sin^2\vartheta'+|\varepsilon_3|^2\cos^2\vartheta')$$

B. 椭圆偏振光椭率参数 $|\varepsilon_1|$ 和 $|\varepsilon_3|$ 的确定

为了确定椭圆偏振光的椭率，首先将竖直方向通光的偏振器以激光为轴线旋转不同的角度测量透过偏振器的光功率，再将不同角度和功率数值代入附录 A 所推导的公式

$$P_{\text{t}}=P_0(|\varepsilon_1|^2\sin^2\vartheta'+|\varepsilon_3|^2\cos^2\vartheta') \tag{B1}$$

式中，P_0 是入射光功率；ϑ' 是偏振器转过的角度（偏振器通光方向与竖直方向 z 轴夹角）；$\varepsilon_1, \varepsilon_3$ 是单位偏振矢量 $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\varepsilon_1\hat{\boldsymbol{x}}+\varepsilon_3\hat{\boldsymbol{z}}$ 的两个分量. 现在我们根据测量数据对方程(B1)最佳拟合求出 $|\varepsilon_1|$ 和 $|\varepsilon_3|$ 这两个偏振参数的表达式.

为方便起见，设 $a=|\varepsilon_1|, b=|\varepsilon_3|, x=\vartheta', y=\dfrac{P_{\text{t}}}{P_0}$，$a$ 和 b 分别表示椭圆在 z 方向和 x 方向的半主轴. 将方程(B1)改写为

$$y=a^2\cos^2x+b^2\sin^2x \tag{B2}$$

用 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 表示偏振器转过的角度；相应于各个角度透过偏振器所测的光功率设为 $y_1^*, y_2^*, \cdots, y_n^*$. 令方程(B2)计算的 y 值为 $y_1, y_2, \cdots, y_n$. y_i 和 y_i^* $(i=1,2,\cdots,n)$ 之差的平方和为

$$\begin{aligned} S &= (y_1 - y_1^*)^2 + (y_2 - y_2^*)^2 + \cdots + (y_n - y_n^*)^2 \\ &= (a^2\cos^2 x_1 + b^2\sin^2 x_1 - y_1^*)^2 + (a^2\cos^2 x_2 + b^2\sin^2 x_2 - y_2^*)^2 + \cdots \\ &= \sum_{i=1}^{n} (a^2 \cos^2 x_i + b^2 \sin^2 x_i - y_i^*)^2 \end{aligned}$$

欲求 $S(a,b)$的最小值,令 $\dfrac{\partial S}{\partial b}=0$,即

$$\frac{\partial S}{\partial b} = \sum_{i=1}^{n} 4b\sin^2 x_i(a^2 \cos^2 x_i + b^2 \sin^2 x_i - y_i^*) = 0$$

$b=0$ 是方程的无意义解,故上述方程可简化为

$$\sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i(a^2 \cos^2 x_i + b^2 \sin^2 x_i - y_i^*) = 0 \tag{B3}$$

同样,令 $\dfrac{\partial S}{\partial a}=0$,可得

$$\sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i(a^2 \cos^2 x_i + b^2 \sin^2 x_i - y_i^*) = 0 \tag{B4}$$

将方程(B3)展开成

$$a^2\sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i + b^2\sum_{i=1}^{n} \sin^4 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sin^2 x_i = 0 \tag{B5}$$

或

$$\begin{aligned} & a^2\sum_{i=1}^{n} (1-\cos^2 x_i)\cos^2 x_i + b^2\sum_{i=1}^{n} \sin^4 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sin^2 x_i \\ &= a^2\sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i - a^2\sum_{i=1}^{n} \cos^4 x_i + b^2\sum_{i=1}^{n} \sin^4 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sin^2 x_i \\ &= 0 \end{aligned} \tag{B6}$$

同样,方程(B4)可展开为

$$a^2\sum_{i=1}^{n} \cos^4 x_i + b^2\sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \cos^2 x_i = 0 \tag{B7}$$

将方程(B6)和方程(B7)相加得

$$a^2\sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i + b^2\sum_{i=1}^{n} \sin^4 x_i + b^2\sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i \sin^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* (\cos^2 x_i + \sin^2 x_i) = 0$$

或

$$a^2\sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i + b^2\sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* = 0$$

即

$$b^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^* - a^2 \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i}{\sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i} \tag{B8}$$

合并方程(B5)和方程(B8),得到

$$a^2 \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i + \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^* - a^2 \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i}{\sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i} \right) \sum_{i=1}^{n} \sin^4 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sin^2 x_i = 0 \tag{B9}$$

解方程(B9),最后得到 a^2 的表达式

$$a^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^* \sin^2 x_i \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sum_{i=1}^{n} \sin^4 x_i}{n \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i \sin^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i} \tag{B10}$$

还可以导出 a^2 的另一个表达式. 合并方程(B7)和方程(B8),得到

$$a^2 \sum_{i=1}^{n} \cos^4 x_i + \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^* - a^2 \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i}{\sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i} \right) \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sin^2 x_i = 0$$

或写成

$$\begin{aligned} & a^2 \sum_{i=1}^{n} \cos^4 x_i \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i + \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i \\ & - a^2 \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \cos^2 x_i \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i = 0 \end{aligned}$$

由此得到 a^2 的另一个表达式

$$a^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^* \sin^2 x_i \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i^* \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i}{\sum_{i=1}^{n} \cos^4 x_i \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i - \sum_{i=1}^{n} \cos^2 x_i \sum_{i=1}^{n} \sin^2 x_i \cos^2 x_i} \tag{B11}$$

可以验证 a^2 的两个表达式(B10)和(B11)是完全相同的,实验结果也检验了二者的一致. 基于 a^2 和 b^2 的表达式 (B10) 或(B11)与(B8),可以使用两组测量数据,即偏振器的角度(x_i)和透过偏振器的光功率(y_i^*) 计算出椭圆偏振光椭率参数 $|\varepsilon_1|$ 和 $|\varepsilon_3|$. $|\varepsilon_1|$ 和 $|\varepsilon_3|$ 就是上述推导过程中的 a 和 b. 图 4.5.2 清楚地显示了偏振器在不同角度所测透过偏振器的光功率(* 相对值),拟合曲线(虚线),以及由表达式(B10)或(B11)与(B8)所计算的 a、b 值分别作为椭圆在 z 方向和 x 方向的半主

轴的半长轴和半短轴所画出的椭圆(实线).

C. s,p 和 d 分波间库仑相位差的推导

库仑相位的分波表达式可写为[1]

$$\eta_{l'}=\arg\left[\Gamma\left(l'+1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\right] \tag{C1}$$

式中①,Γ 是复 Γ 函数;l'是电子轨道角动量;ε 是电子能量(单位为里德伯).

由 Γ 函数的递推关系式

$$\Gamma(z+2)=(z+1)\Gamma(z+1)$$

有

$$\arg\Gamma(z+2)=\arg(z+1)+\arg\Gamma(z+1)$$

或

$$\arg\Gamma(z+2)-\arg\Gamma(z+1)=\arg(z+1) \tag{C2}$$

由式(C1),s($l'=0$),p($l'=1$),d($l'=2$) 分波库仑相位分别表示为

$$\eta_{\mathrm{s}}=\arg\left[\Gamma\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\right] \tag{C3a}$$

$$\eta_{\mathrm{p}}=\arg\left[\Gamma\left(1+\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\right)\right] \tag{C3b}$$

$$\eta_{\mathrm{d}}=\arg\left[\Gamma\left(2+\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\right)\right] \tag{C3c}$$

令 $z=1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}$,由式(C2)和式(C3),可得到 p 和 d 分波间库仑相位差

$$\begin{aligned}\eta_{\mathrm{p}}-\eta_{\mathrm{d}}&=-\arg(z+1)\\&=-\arg\left(2-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)\\&=\arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}\right)\end{aligned} \tag{C4}$$

由 $\Gamma(z+1)=z\Gamma(z)$,得到

$$\arg\Gamma(z+1)=\arg(z)+\arg\Gamma(z) \tag{C5}$$

将式(C5) 代入式(C2),有

$$\arg\Gamma(z+2)-\arg\Gamma(z)=\arg(z+1)+\arg(z) \tag{C6}$$

令 $z=1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}$,由式(C3a)、式(C3c)和式(C6),最后得到 s 和 d 分波间库仑相位差

---

① 对复数 $z=x+\mathrm{i}y$, $\arg(z)=\arctan(y/x)$,表示角度或相位.

$$\eta_s-\eta_d=-\arg\left(2-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)-\arg\left(1-\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{\varepsilon}}\right)$$
$$=\arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}\right)+\arctan\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right) \tag{C7}$$

式(C7)即第 4 章式(4.3.7).

D. 量子亏损相位差的推导

碱金属原子的能级可以精确地表示为

$$E_n=E_\infty-\frac{R}{(n^*)^2} \tag{D1}$$

式中,R 是里德伯常数,铷(^{85}Rb)原子 $R_{\mathrm{Rb}}=109736.6062\mathrm{cm}^{-1}$;$n^*$ 是有效量子数.量子亏损 δ 可以表示为

$$\delta=n-n^*=a+\frac{b}{(n-a)^2}+\frac{c}{(n-a)^4}+\cdots \tag{D2}$$

当 n 趋向无穷大时,$\delta\to a$,a 为渐进量子亏损.

式(D1)可以写成

$$\frac{1}{(n^*)^2}=-\frac{E_n-E_\infty}{R}=-\varepsilon \tag{D3}$$

ε 是电子能量(单位为里德伯).在束缚态,$\varepsilon<0$;在连续态,$\varepsilon>0$.对于 n 值很大时,式(D2)中,$n-n^*=a$,或 $n^*=n-a$.再由式(D2)和式(D3),有

$$\delta=a-b\varepsilon+c\varepsilon^2$$

量子亏损 δ 与量子亏损相位 δ_l 之间有一个简单关系式[2]

$$\delta_l=\delta\pi$$

最后得到

$$\delta_l=(a-b\varepsilon+c\varepsilon^2)\pi \tag{D4}$$

表 D1 列出了 a,b,c 的一些数值.表中粗体黑字数据是我们在第 4 章相应内容所选择的数据.根据这些数据,s,p,d 各分波的相移可表示如下:

$$\delta_s=(3.131-0.175\varepsilon+0.359\varepsilon^2)\pi \tag{D5a}$$

$$\delta_p=(2.648-0.359\varepsilon-4.44\varepsilon^2)\pi \tag{D5b}$$

$$\delta_d=(1.347+0.599\varepsilon-1.39\varepsilon^2)\pi \tag{D5c}$$

其中,式(D5b)中 δ_p 的三个参数 a,b,c 的值是表中最后一行两个值(对应于 $n^2\mathrm{P}_{1/2}$,和 $n^2\mathrm{P}_{3/2}$ 束缚态)的平均数.

表 D1　量子亏损参数 a,b,c

n	$n^2S_{1/2}$			n	$n^2D_{3/2,5/2}$			参考文献
	a	b	c		a	b	c	
	3.131	**0.175**	**0.359**					[3]
9～116	3.131	0.189	−0.578	7～124	**1.347**	**−0.599**	**−1.39**	[4]
15～116	3.131	0.174	—	15～124	1.347	−0.626	—	[4]
5～116	3.131	0.177	0.175	4～124	1.347	−0.598	−1.410	[4]
	3.131	0.204	−1.8					[5]
	$n^2P_{1/2}$				$n^2P_{3/2}$			
	a	b	c		a	b	c	
	2.655	**0.388**	**−7.904**		**2.641**	**0.329**	**−0.975**	[6]

这样就得到了 s 波与 d 波以及 p 波与 d 波间的量子亏损相位差分别为

$$\delta_s - \delta_d = (1.784 - 0.774\varepsilon + 1.749\varepsilon^2)\pi \tag{D6}$$

和

$$\delta_p - \delta_d = (1.301 - 0.958\varepsilon - 3.05\varepsilon^2)\pi \tag{D7}$$

E. CO_2激光分子能级图与输出光谱线

7.4 节所讨论的分子的红外多光子激发与离解的研究中，所使用的光源为 CO_2 激光器的多支线输出. 这里对 CO_2 分子的能级结构和激光输出谱线作一些有关说明.

CO_2 分子为线性对称分子，两个氧原子分别在碳原子的两侧. 图 E1 表示了该分子的三种振动状态：图 E1(a)——两个氧原子沿分子轴线向相反方向振动，并同时达到最大值和平衡位置，在振动过程中碳原子静止不动，这一振动模式为对称伸缩振动模(ν_1)；图 E1(b)——两个氧原子在垂直于分子轴的方向振动，且振动方向相同，而碳原子则向相反的方向垂直于分子轴线振动，这一振动模式为弯曲振动模(ν_2)，该振动包括相互垂直的两个简并振动模，图中用垂直于纸面和平行于纸面的两个方向来表示；图 E1(c)表示的是第三种振动，即反对称伸缩振动模(ν_3)，此时三个原子沿对称轴线振动，碳原子的振动方向与两个氧原子相反. 这三种不同的振动模确定了三组不同的振动能级 ν_1、ν_2、ν_3，如图 E2 所示.

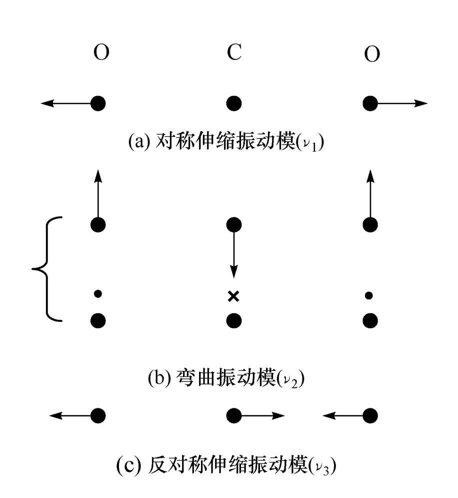


图 E1　CO_2 分子简正振动示意图

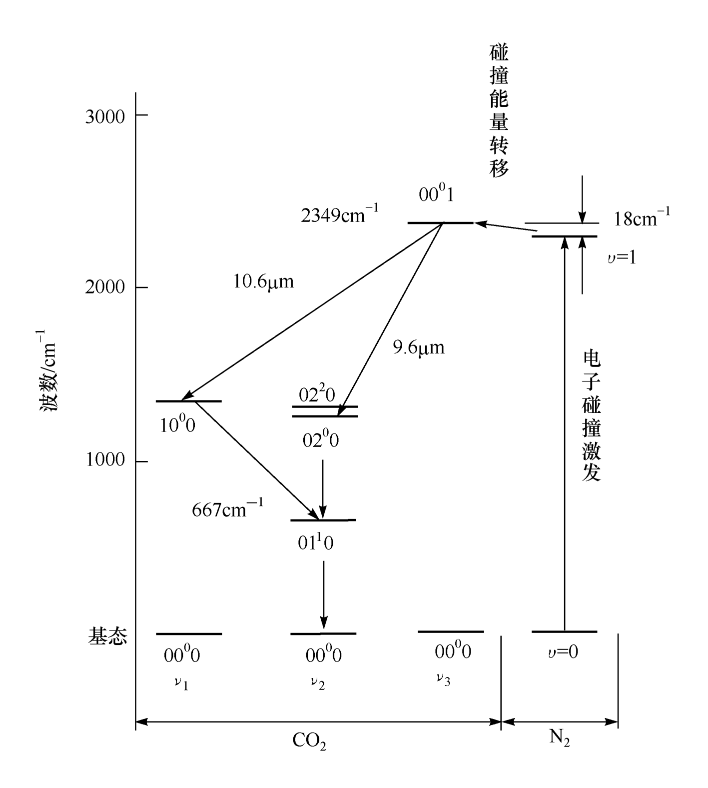


图 E2　CO_2 激光分子低位振动能级图

人们通常用特征振动的量子数描述 CO_2 这类分子的振动能级，其振动态用符号(n_1, n_2^l, n_3)来表示. n_1, n_2, n_3 分别代表 ν_1, ν_2, ν_3 各振动模的量子数，简并振动量

子数 n_2 的上标 $l=n_2, n_2-2, n_2-4, \cdots, 1$(如 n_2 为奇数)或 0 (如 n_2 为偶数),每一个 l 值确定一个子能级. 例如,当 $n_2=2$ 时,$l=0,2$. 这就是图 E2 中的 020 态上的 02^00 和 02^20 两个子能级.

如果弯曲振动模的两个垂直振动同时被激发,C 原子的运动可看成两个相位相差为 90°的垂直振动的合成. 例如,$n_2=2, l=0,2$,对于 $l=0$ 的振动,可看成线性运动,而 $l=2$ 的情况是圆周运动. 在圆周运动期间,核间距保持不变,因此不与 ν_1、ν_3 振动耦合. 这就解释了为什么在 $n_2=2, l=2$ 的振动态与 $n_3=1$ 的态之间不产生光学跃迁,而对于 $n_2=2, l=0$ 的线性运动,可通过非谐力与 ν_1、ν_3 振动耦合. 如图 E2 所示,9.6μm 的跃迁发生在 $00^01 \to 02^00$,而在 00^01 与 02^20 之间无光学跃迁.

CO_2 激光器中,主要的工作物质由 CO_2、氮气(N_2)、氦气(He)三种气体组成. CO_2 是产生激光辐射的气体,而 He 及 N_2 为辅助性气体. He 的加入可以加速 010 能级热弛豫过程,有利于激光能级 100 及 020 的抽空. N_2 分子在 CO_2 激光器中起能量传递作用,对激光上能级粒子数的积累起着重要作用. N_2 是单核双原子分子,无永久电偶极矩. 按照宇称选择定律,在相同电子态内的所有振动能级之间的跃迁是严格禁止的,只能通过与容器壁或与其他分子碰撞回到基态. 由图 E2 可见,N_2 分子的第一振动能级与 CO_2 分子的 00^01 能级非常接近,仅相差 $18cm^{-1}$,因此,N_2 分子由电子碰撞激发到亚稳态的振动能级通过碰撞能量转移很容易把能量传给 CO_2 分子. 这里需要指出,这种碰撞能量转移不限于 N_2 分子的第一振动能级,而是直到 $\upsilon=4$ 的所有能级都可通过碰撞激发将能量有效地转移到 CO_2 分子.

我们曾多次提到 CO_2 激光器的多支线输出,这些多支线是由一对振动能级上的一系列转动能级之间的跃迁产生的,通常称振动-转动能级跃迁(振-转跃迁). 所发射的光谱既有振动能量的改变,也有转动能量的改变,因而形成光谱带. 转动能级量子数一般用 J 表示. 需要指出的是,反对称振动态上的转动能级的 J 值只能是奇数,对称振动态上的转动能级的 J 值只能是偶数. 如图 E3 所示,反对称伸缩振动态 00^01 上的转动能级 J 均为奇数,对称振动态 10^00 和 02^00 上的转动能级 J 均为偶数. 根据转动跃迁的选择定律

$$\Delta J=0, \pm 1 \quad (J=0 \to J=0 \text{ 禁止})$$

跃迁 $J \to J+1$ 的一簇谱线称为 R 支线;$J \to J-1$ 的一簇谱线称为 P 支线(图 7.1.8);$\Delta J=0$ 为 Q 支线. 对于单条谱线,用 P(J),R(J),Q(J)表示. 图 E3 标出了 2 条谱线作为示例.

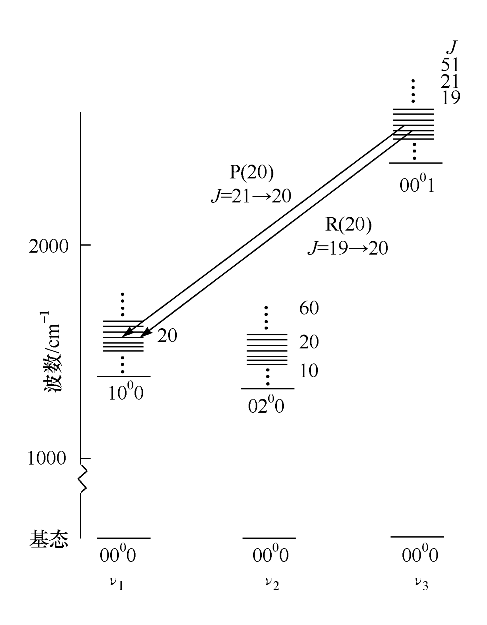


图 E3　CO_2 分子振-转跃迁能级示意图

最后需要说明的是，在 10^00 和 02^00 态之间会产生近共振，这导致两个振动态之间的微扰而产生混合态，这一现象首先由费米于 1931 年发现. 因此用 10^00 和 02^00 独立地表示这两个态并不严格. 在一些文献和专著中用 $(10^00,02^00)_{\mathrm{I}}$ 和 $(10^00,02^00)_{\mathrm{II}}$ 分别代替 10^00 和 02^00 态是一种合适的表示方法. 表 E1～表 E4 列出了振转跃迁 $00^01\rightarrow(10^00,02^00)_{\mathrm{I}}$ 和 $00^01\rightarrow(10^00,02^00)_{\mathrm{II}}$ 的 P 支线和 R 支线的激光波长(测量数据)[7]. 对于 $00^01\rightarrow(10^00,02^00)_{\mathrm{I}}$ 跃迁，最强的支线为 P(18)、P(20)、P(22)，其波长接近 10.6μm. 所以有时用 10.6μm 代表这一跃迁的输出波长，也有用带头接近的波长 10.4μm 来表示的. 同理，对于 $00^01\rightarrow(10^00,02^00)_{\mathrm{II}}$ 跃迁，用 9.6μm 或 9.4μm 作为这一谱带的输出波长.

表 E1　CO_2 分子振-转跃迁 $00^01\rightarrow(10^00,02^00)_{\mathrm{I}}$ P 支线的激光波长

波长/μm	波数/cm⁻¹	跃迁支线
10.4410	957.76	P(4)
10.4585	956.16	P(6)
10.4765	945.52	P(8)
10.4945	952.88	P(10)
10.5135	951.16	P(12)
10.5326	949.43	P(14)
10.5518	947.70	P(16)

续表

波长/μm	波数/cm^{-1}	跃迁支线
10.5713	945.96	P(18)
10.5912	944.18	P(20)
10.6118	942.35	P(22)
10.6324	940.52	P(24)
10.6534	945.67	P(26)
10.6748	936.78	P(28)
10.6965	934.88	P(30)
10.7194	932.89	P(32)
10.7415	930.96	P(34)
10.7648	928.95	P(36)
10.7880	926.95	P(38)
10.8120	924.90	P(40)
10.8360	922.85	P(42)
10.8605	920.77	P(44)
10.8855	918.65	P(46)
10.9110	916.51	P(48)
10.9360	914.41	P(50)
10.9630	912.16	P(52)
10.9900	909.92	P(54)
11.0165	907.73	P(56)

表 E2　CO_2 分子振-转跃迁 $00^01 \rightarrow (10^00, 02^00)_{I}$ R 支线的激光波长

波长/μm	波数/cm^{-1}	跃迁支线
10.3655	964.74	R(4)
10.3500	966.18	R(6)
10.3335	967.73	R(8)
10.3190	969.09	R(10)
10.3040	970.50	R(12)
10.2860	971.91	R(14)
10.2855	972.24	R(16)
10.2605	974.61	R(18)
10.2470	975.90	R(20)
10.2335	977.18	R(22)

续表

波长/μm	波数/cm^{-1}	跃迁支线
10.2200	978.47	R(24)
10.2075	979.67	R(26)
10.1950	980.87	R(28)
10.1825	982.08	R(30)
10.1710	983.19	R(32)
10.1590	984.35	R(34)
10.1480	985.42	R(36)
10.1370	986.49	R(38)
10.1260	987.56	R(40)
10.1150	988.63	R(42)
10.1050	989.61	R(44)
10.0955	990.54	R(46)
10.0860	991.47	R(48)
10.0760	992.46	R(50)
10.0670	993.34	R(52)
10.0585	994.18	R(54)

表 E3　CO_2 分子振-转跃迁 $00^01 \to (10^00, 02^00)_{II}$ P 支线的激光波长

波长/μm	波数/cm^{-1}	跃迁支线
9.4285	1060.61	P(4)
9.4425	1059.04	P(6)
9.4581	1057.30	P(8)
9.4735	1055.58	P(10)
9.4885	1053.91	P(12)
9.5045	1052.13	P(14)
9.5195	1050.47	P(16)
9.5360	1048.66	P(18)
9.5525	1046.85	P(20)
9.5690	1045.04	P(22)
9.5860	1043.19	P(24)
9.6035	1041.29	P(26)
9.5210	1039.34	P(28)

续表

波长/μm	波数/cm^{-1}	跃迁支线
9.6391	1037.44	P(30)
9.6575	1035.46	P(32)
9.6760	1033.48	P(34)
9.6941	1031.56	P(36)
9.7140	1029.44	P(38)
9.7335	1027.38	P(40)
9.7535	1025.27	P(42)
9.7735	1023.17	P(44)
9.7940	1021.03	P(46)
9.8150	1018.85	P(48)
9.8360	1016.67	P(50)
9.8575	1014.46	P(52)
9.8790	1012.25	P(54)
9.9010	1010.00	P(56)
9.9230	1007.76	P(58)
9.9465	1005.38	P(60)

表 E4　CO_2 分子振-转跃迁 $00^01\to(10^00,02^00)_{II}$ R 支线的激光波长

波长/μm	波数/cm^{-1}	跃迁支线
9.3677	1067.50	R(4)
9.3555	1068.89	R(6)
9.3420	1070.43	R(8)
9.3295	1071.87	R(10)
9.3172	1073.28	R(12)
9.3055	1074.63	R(14)
9.2937	1076.00	R(16)
9.2825	1077.30	R(18)
9.2715	1078.57	R(20)
9.2605	1079.85	R(22)
9.2500	1081.08	R(24)
9.2397	1082.29	R(26)
9.2295	1083.48	R(28)

续表

波长/μm	波数/cm^{-1}	跃迁支线
9.2197	1084.63	R(30)
9.2103	1085.74	R(32)
9.2010	1086.84	R(34)
9.1920	1087.90	R(36)
9.1830	1088.97	R(38)
9.1740	1090.04	R(40)
9.1660	1090.99	R(42)
9.1575	1092.00	R(44)
9.1490	1093.01	R(46)
9.1420	1093.85	R(48)
9.1340	1094.81	R(50)
9.1265	1095.71	R(52)

F. 离子成像三维影像重构基本原理——Abel 逆变换①

第 7 章讨论光离子成像时提到，只要三维分布具有平行于成像平面的圆柱对称轴的情况，初始三维分布信息就可以由 Abel 逆变换从二维影像中重构. 二维影像就是从实验上得到的光解碎片三维分布在成像平面上的投影. 现在介绍三维信息重构原理.

如图 F1 所示，假设光离子的速度分布为 $i(x,y,z)$，z 为圆柱对称轴，也就是激光偏振方向. 离子在电场作用下向探测器飞行的加速方向为 y 轴. 在这一坐标系下，成像平面上所得到的分布可表示为

$$p(x,z)=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{i}(x,y,z)\mathrm{d}y \tag{F1}$$

先考虑影像平面上 $z=z_0$ 的一行上的线分布 $p(x,z_0)=f(x)$，有

$$f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}s(x,y)\mathrm{d}y=2\int_{0}^{\infty}s(x,y)\mathrm{d}y \tag{F2}$$

① 本节主要内容取自文献[8].

式中，$s(x,y)=i(x,y,z_0)$是三维分布中 $z=z_0$ 处垂直于 z 轴的一个截面. 使用 z 轴为对称轴的圆柱对称分布这一条件，也就是说在 $z=z_0$ 的截面上的分布 $s(x,y)$，以 z_0 为中心、半径为 r 的圆周上的函数值为恒量，即 $s(x,y)$的值只与 r 有关. 因此使用 $s(x,y)=s(r)$，$r^2=x^2+y^2$，$\mathrm{d}r=x\mathrm{d}x+y\mathrm{d}y$，式(F2)可以写成极坐标的形式

$$f(x)=2\int_x^{\infty}\frac{rs(r)}{\sqrt{r^2-x^2}}\mathrm{d}r \tag{F3}$$

这是在平面上圆对称函数 $s(r)$的 Abel 变换. 对式(F3)的傅里叶变换即可得到 Abel逆变换

$$s(r)=\frac{1}{\pi}\int_r^{\infty}\frac{\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x}{\sqrt{x^2-r^2}}\mathrm{d}x \tag{F4}$$

这样，由逆变换式(F4)，就可以从测量得到的线分布 $f(x)$重构原始平面分布$s(r)$. 由此，对投影分布 $p(x,z)$的每一行(即不同的 z 值的线分布)进行重构就得到了原始三维分布 $i(x,y,z)$.

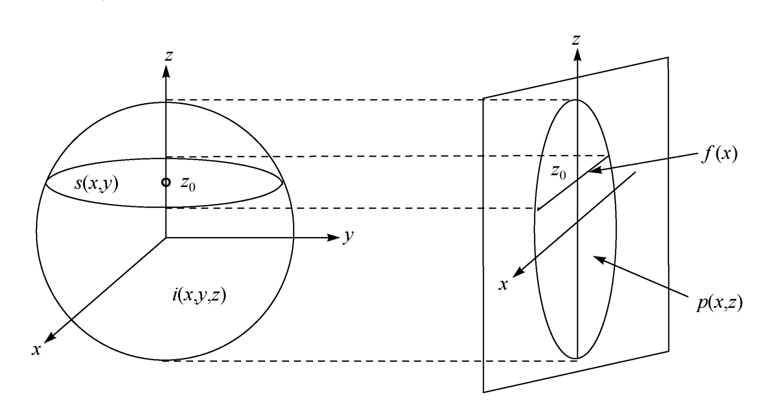


图 F1 圆柱对称三维分布在二维平面上的投影

$z=z_0$ 的截面上的分布 $s(x,y)$在平面上的投影为线分布 $f(x)$

我们注意到逆变换式(F4)的积分下限，在 $x^2=r^2$ 处有一个奇点，从数值上解出结果比较困难. 另外，因假定输入数据是对称的，但实际影像由于噪声等原因存在某种程度的非对称性，方程(F4)中的被积函数中的微分会使噪声放大. 为了排除这些问题，对方程(F2)作傅里叶变换可以得到另一个较适用的 Abel 逆变换式. 方程(F2)的傅里叶变换为

$$F\{f(x)\}=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}s(\sqrt{x^2+y^2})\exp(-2\pi\mathrm{i}xq)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{F5a}$$

将 $x=r\cos\theta$，$\mathrm{d}x\mathrm{d}y=r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta$ 代入式(F5a)后，改写成极坐标形式

$$F\{f(x)\}=4\pi^2\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}rs(r)\exp(-2\pi\mathrm{i}qr\cos\theta)\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \tag{F5b}$$

注意到第一类零阶贝塞尔(Bessel)函数 $J_0(z)$ 表达式为

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp(-iz\cos\theta)\,d\theta \tag{F6}$$

将式(F6)代入方程(F5b),得到

$$F\{f(x)\} = 2\pi\int_0^{\infty} rs(r)J_0(2\pi rq)\,dr \tag{F7}$$

式(F7)右边是 $s(r)$ 的零阶汉克尔变换.因汉克尔逆变换与汉克尔变换形式相同,由此对式(F7)的汉克尔变换就得到原始分布 $s(r)$,即

$$\begin{aligned} s(r) &= H[F\{f(x)\}] \\ &= 2\pi\int_0^{\infty} qJ_0(2\pi rq)\left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\exp(-2\pi xq)\,dx\right]dq \end{aligned} \tag{F8}$$

与式(F4)相比,式(F8)不存在积分的奇点问题,而且可以在傅里叶变换过程中进行噪声过滤与数据平滑处理,以消除噪声的影响.在实际计算中,可以使用 Cooley-Tukey 快速傅里叶变换算法计算投影像中每一行数据后直接求和获得原始三维分布.

G. 基本物理常数及常用能量单位转换

常数名称	符号	数值	单位
真空中的光速 (speed of light in vacuum)	c	2.99792458×10^{8}	米/秒 (m/s)
真空磁导率 (permeability of vacuum)	μ_0	$4\pi\times10^{-7}$ $=12.566370614\cdots\times10^{-7}$	牛顿/安培^2 (N/A^2)
真空电容率(真空介电常数) (permittivity of vacuum)	$\varepsilon_0=$ $(\mu_0c^2)^{-1}$	$8.854187817\cdots\times10^{-12}$	法拉/米 (F/m)
库仑常数 (Coulomb's constant)	$K_e=$ $(4\pi\varepsilon_0)^{-1}$	$8.987551787\cdots\times10^{9}$	牛顿·米^2/库仑^2 ($N\cdot m^2/C^2$)
自由空间阻抗 (impedance of free space)	$Z_0=\mu_0c$	$119.916\,9832\pi$ $=376.730313461\cdots$	欧姆(Ω)
普朗克常数 (Planck constant)	h	$6.626070040(81)\times10^{-34}$	焦耳·秒(J·s)

续表

常数名称	符号	数值	单位
基本电荷(电子电量) (elementary charge)	e	$1.6021766208(98)\times10^{-19}$	库仑(C)
玻尔兹曼常数 (Boltzmann constant)	k	$1.38064852(79)\times10^{-23}$	焦耳/开氏度 (J/K)
		$8.6173303(50)\times10^{-5}$	电子伏/开氏度 (eV/K)
阿伏伽德罗常数 (Avagadro constant)	N_0	$6.022140857(74)\times10^{23}$	摩尔$^{-1}$ (mol^{-1})
引力常数 (gravitation constant)	G	$6.67408(31)\times10^{-11}$	米^3/(千克·秒^2) ($m^3/(kg\cdot s^2)$)
精细结构常数 (fine structure constant)	α	$7.2973525664(17)\times10^{-3}$ $\approx1/137$	无量纲
法拉第常数 (Faraday constant)	$F=N_0e$	96485.33289(59)	库仑/摩尔 (C/mol)
普适气体常数 (universal gas constant)	$R=N_0k$	8.3144598(48)	焦耳/(摩尔·开氏度) (J/(mol·K))
原子质量单位 (atomic mass unit)	amu 或 u	$1.660539040(20)\times10^{-27}$	千克(kg)
电子质量 (electron mass)	m_e	$9.1093838356(11)\times10^{-31}$	千克 (kg)
		$5.48579909070(16)\times10^{-4}$	原子质量单位(amu)
		$0.5109989461(31)(m_ec^2)$	兆电子伏(MeV)
质子质量 (proton mass)	m_p	$1.672621898(21)\times10^{-27}$	千克(kg)
		1.007276466879(91)	原子质量单位(amu)
		$938.2720813(58)(m_pc^2)$	兆电子伏(MeV)
中子质量 (neutron mass)	m_n	$1.674927471(21)\times10^{-27}$	千克 (kg)
		1.00866491588(49)	原子质量单位(amu)
		$939.5654133(58)(m_nc^2)$	兆电子伏(MeV)
电子康普顿波长 (electron Compton wavelength)	λ_c	$2.4263102367(11)\times10^{-12}$	米(m)
波尔半径 (Bohr radius)	a_0	$0.52917721067(12)\times10^{-10}$	米(m)

续表

常数名称	符号	数值	单位
电子经典半径 (electron classical radius)	r_e	$2.8179403227(19)\times10^{-15}$	米(m)
里德伯常数 (Rydberg constant)	R_∞	10973731.568 508(65)	米$^{-1}$(m^{-1})
波尔磁子 (Bohr magneton)	μ_b	$9.274009994(57)\times10^{-24}$	焦耳/特斯拉 (J/T)
核磁子 (nuclear magneton)	μ_N	$5.050783699(31)\times10^{-27}$	焦耳/特斯拉 (J/T)
电子磁矩 (electron magnetic moment)	μ_e	$-9.28\,476\,4620(57)\times10^{-24}$	焦耳/特斯拉 (J/T)
质子磁矩 (proton magnetic moment)	μ_p	$1.4106067873(97)\times10^{-26}$	焦耳/特斯拉 (J/T)

注:数据取自美国国家标准技术研究所(NIST)最近发布的科学技术数据委员会(CODATA)2014 年国际推荐值. 括号中的两位数表示最后两位有效数字的不确定度. 表中列出的前 5 个常数是来自定义的精确值. 1975 年国际计量大会将光速定义为 299792458 米/秒. 1983 年国际计量大会相应地修改了“米”的定义,即,光在真空中传播 1/299792458 秒的距离为一标准米. 真空磁导率的数值 $4\pi\times10^{-7}$ 也是定义值. 而真空电容率、库仑常数和自由空间阻抗都与光速和真空磁导率相联系,因此也都是精确值. 另外,因为 π 的存在,所以这几个常数都是无限小数.

几个常用能量转换关系

电子伏(eV):　$1\text{eV}=1.062\times10^{-19}\text{J}$

与电子伏能量相当的电磁波频率与波数:

频率:　$1\text{eV}\sim2.418\times10^{14}\text{s}^{-1}$

波数:　$1\text{eV}\sim8066\text{cm}^{-1}$(常用 $1\text{meV}\sim8\text{cm}^{-1}$估算)

里德伯($\text{Ry}=R_\infty hc$):　$1\ \text{Ry}=2.1799\times10^{-18}\text{J}=13.6057\text{eV}$

哈特里($E_h=2\text{Ry}$):　$1\ E_h=4.3597\times10^{-18}\text{J}=27.2114\text{eV}$

H. 元素的相对原子质量及电离能

元素	符号	原子序数	原子量 /amu	电离能 /eV	元素	符号	原子序数	原子量 /amu	电离能 /eV
锕	Ac	89	(227)	5.3802	铒	Er	68	167.259	6.1077
银	Ag	47	107.8682	7.5762	锿	Es	99	(252)	6.3676
铝	Al	13	26.9815	5.9858	铕	Eu	63	151.964	5.6704
镅	Am	95	(243)	5.9738	氟	F	9	18.9984	17.4228
氩	Ar	18	39.948	15.7596	铁	Fe	26	55.845	7.9025
砷	As	33	74.9216	9.7886	镄	Fm	100	(257)	6.50
砹	At	85	(210)	9.3175	钫	Fr	87	(223)	4.0727
金	Au	79	196.9666	9.2256	镓	Ga	31	69.723	5.9993
硼	B	5	10.81	8.2980	钆	Gd	64	157.25	6.1498
钡	Ba	56	137.327	5.2117	锗	Ge	32	72.630	7.8994
铍	Be	4	9.0122	9.3227	氢	H	1	1.008	13.5984
铋	Bi	83	208.9804	7.2855	氦	He	2	4.0026	24.5874
锫	Bk	97	(247)	6.1978	铪	Hf	72	178.49	6.8251
溴	Br	35	79.904	11.8138	汞	Hg	80	200.592	10.4375
碳	C	6	12.011	11.2603	钬	Ho	67	164.9303	6.0215
钙	Ca	20	40.078	6.1132	碘	I	53	126.9045	10.4513
镉	Cd	48	112.414	8.9938	铟	In	49	114.818	5.7864
铈	Ce	58	140.116	5.5386	铱	Ir	77	192.217	8.9670
锎	Cf	98	(251)	6.2817	钾	K	19	39.0983	4.3407
氯	Cl	17	35.45	12.9676	氪	Kr	36	83.798	13.9996
锔	Cm	96	(247)	5.9914	镧	La	57	138.9055	5.5769
钴	Co	27	58.9332	7.8810	锂	Li	3	6.94	5.3917
铬	Cr	24	51.9961	6.7665	铹	Lr	103	(262)	4.90
铯	Cs	55	132.9055	3.8939	镥	Lu	71	174.9668	5.4259
铜	Cu	29	63.546	7.7264	钔	Md	101	(258)	6.58
镝	Dy	66	162.500	5.9391	镁	Mg	12	24.305	7.6462

续表

元素	符号	原子序数	原子量/amu	电离能/eV	元素	符号	原子序数	原子量/amu	电离能/eV
锰	Mn	25	54.9380	7.4340	钌	Ru	44	101.07	7.3605
钼	Mo	42	95.95	7.0924	硫	S	16	32.06	10.3600
氮	N	7	14.007	14.5341	锑	Sb	51	121.760	8.6084
钠	Na	11	22.9898	5.1391	钪	Sc	21	44.9559	6.5615
铌	Nb	41	92.9064	6.7589	硒	Se	34	78.971	9.7524
钕	Nd	60	144.242	5.5250	硅	Si	14	28.085	8.1517
氖	Ne	10	20.1797	21.5645	钐	Sm	62	150.36	5.6436
镍	Ni	28	58.6934	7.6399	锡	Sn	50	118.710	7.3439
锘	No	102	(259)	6.65	锶	Sr	38	87.62	5.6949
镎	Np	93	(237)	6.2655	钽	Ta	73	180.9479	7.5496
氧	O	8	15.999	13.6181	铽	Tb	65	158.9254	5.8638
锇	Os	76	190.23	8.4382	锝	Tc	43	(98)	7.1194
磷	P	15	30.9738	10.4867	碲	Te	52	127.60	9.0097
镤	Pa	91	231.0359	5.89	钍	Th	90	232.0377	6.3067
铅	Pb	82	207.2	7.4167	钛	Ti	22	47.867	6.8281
钯	Pd	46	106.42	8.3369	铊	Tl	81	204.38	6.1083
钷	Pm	61	(145)	5.582	铥	Tm	69	168.9342	6.1843
钋	Po	84	(209)	8.414	铀	U	92	238.0289	6.1941
镨	Pr	59	140.907	5.473	钒	V	23	50.9415	6.7462
铂	Pt	78	195.084	8.9588	钨	W	74	183.84	7.8640
钚	Pu	94	(244)	6.0258	氙	Xe	54	131.293	12.1296
镭	Ra	88	(226)	5.2784	钇	Y	39	88.9058	6.2173
铷	Rb	37	85.4678	4.1771	镱	Yb	70	173.054	6.2542
铼	Re	75	186.207	7.8335	锌	Zn	30	65.38	9.3942
铑	Rh	45	102.9055	7.4589	锆	Zr	40	91.224	6.6339
氡	Rn	86	(222)	10.7485					

续表

元素	符号	原子序数	原子量/amu	电离能/eV	元素	符号	原子序数	原子量/amu	电离能/eV
𬬻	Rf	104	(267)	6.01	鎶	Cn	112	(285)	—
𬭊	Db	105	(268)	6.8	—	Uut	113	(284)	—
𬭳	Sg	106	(271)	7.8	𫓧	Fl	114	(289)	—
𬭛	Bh	107	(272)	7.7	—	Uup	115	(288)	—
𬭶	Hs	108	(270)	7.6	𫟷	Lv	116	(293)	—
鿏	Mt	109	(276)	—	—	Uus	117	(294)	—
𫟼	Ds	110	(281)	—	—	Uuo	118	(294)	—
𬬭	Rg	111	(280)	—					

注:本附录根据美国国家标准技术研究所(NIST)2014年9月发布的化学元素周期表(文件号:NIST SP 966(September2014))数据编制.原子量加括号的是放射性同位素,括号中的数字是最稳定同位素的质量数(最接近的整数值).第113,115,117和118号元素名称尚未被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)确定,跟据IUPAC系统命名法,暂时分别被命名为Uut(113),Uup(115),Uus(117),Uuo(118).因此也还没有中文名称.系统命名法具体规则为:1(u),2(b),3(t),4(q),5(p),6(h),7(s),8(o),9(e),0(n).第114号和116号元素在2012年分别由Uuq和Uuh被正式命名为flerovium (Fl)和livermorium(Lv).我国全国科学技术名词审定委员会于2013年组织了对114号和116号元素的中文名称的命名工作.最后分别被确定为𫓧和𫟷,经国家语言文字工作委员会同意后正式公布.

参考文献

[1] Bethe H A,Salpeter E E. Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms. New York: Plenum,1977

[2] Burgess A,Seaton M J. Royal Astronomical Society,1960,120:121

[3] Sansonetti C J,Weber K H. J. Opt. Soc. Am. ,B2,1985,2(9):1385

[4] Stoicheff B P,Weinberger E. Can. J. Phys. ,1979,57:2143

[5] Lee S A,Helmcke J,Hall J L,et al. Optics Lett. ,1978,3:142

[6] Lorenzen C J,Niemax K. Phisica Scripta,1983,27:300

[7] Duley W W. CO_2 Lasers-Effects and Applications. New York: Academic Press,1976;Witteman W J. CO_2 Laser//Springer Series in Optical Sciences. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag,1987

[8] Eppink A T J B,Wu S M,Whitaker B J. //Whitaker B J. Imaging in Molecular Dynamics, Technology and Applications. Cambridge:Cambridge University Press,2003

索　　引

《现代物理基础丛书》已出版书目

（按出版时间排序）

1. 现代声学理论基础	马大猷 著	2004.03
2. 物理学家用微分几何（第二版）	侯伯元,侯伯宇 著	2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法	程建春 编著	2004.08
4. 计算物理学	马文淦 编著	2005.05
5. 相互作用的规范理论（第二版）	戴元本 著	2005.07
6. 理论力学	张建树,等 编著	2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论（上册.第二版）	梁灿彬,周彬 著	2006.01
8. 物理学中的群论（第二版）	马中骐 著	2006.02
9. 辐射和光场的量子统计	曹昌祺 著	2006.03
10. 实验物理中的概率和统计（第二版）	朱永生 著	2006.04
11. 声学理论与工程应用	朱海潮,等 编著	2006.05
12. 高等原子分子物理学（第二版）	徐克尊 著	2006.08
13. 大气声学（第二版）	杨训仁,陈宇 著	2007.06
14. 输运理论（第二版）	黄祖洽 著	2008.01
15. 量子统计力学（第二版）	张先蔚 编著	2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉 著	2008.05
17. 激光光散射谱学	张明生 著	2008.05
18. 量子非阿贝尔规范场论	曹昌祺 著	2008.07
19. 狭义相对论（第二版）	刘辽,等 编著	2008.07
20. 经典黑洞与量子黑洞	王永久 著	2008.08
21. 路径积分与量子物理导引	侯伯元,等 著	2008.09
22. 量子光学导论	谭维翰 著	2009.01
23. 全息干涉计量——原理和方法	熊秉衡,李俊昌 编著	2009.01
24. 实验数据多元统计分析	朱永生 编著	2009.02
25. 微分几何入门与广义相对论（中册.第二版）	梁灿彬,周彬 著	2009.03
26. 中子引发轻核反应的统计理论	张竞上 著	2009.03
27. 工程电磁理论	张善杰 著	2009.08
28. 微分几何入门与广义相对论（下册.第二版）	梁灿彬,周彬 著	2009.08

书名	作者	出版时间
29. 经典电动力学	曹昌祺 著	2009.08
30. 经典宇宙和量子宇宙	王永久 著	2010.04
31. 高等结构动力学(第二版)	李东旭 著	2010.09
32. 粉末衍射法测定晶体结构(第二版.上、下册)	梁敬魁 编著	2011.03
33. 量子计算与量子信息原理	Giuliano Benenti 等 著	
——第一卷:基本概念	王文阁,李保文 译	2011.03
34. 近代晶体学(第二版)	张克从 著	2011.05
35. 引力理论(上、下册)	王永久 著	2011.06
36. 低温等离子体	B. M. 弗尔曼,И. M. 扎什京 编著	
——等离子体的产生、工艺、问题及前景	邱励俭 译	2011.06
37. 量子物理新进展	梁九卿,韦联福 著	2011.08
38. 电磁波理论	葛德彪,魏 兵 著	2011.08
39. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 1 卷:基础理论	姬 扬 译	2012.02
40. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 2 卷:实验技术	姬 扬 译	2012.03
41. 量子光学导论(第二版)	谭维翰 著	2012.05
42. 中子衍射技术及其应用	姜传海,杨传铮 编著	2012.06
43. 凝聚态、电磁学和引力中的多值场论	H. 克莱纳特 著	
	姜 颖 译	2012.06
44. 反常统计动力学导论	包景东 著	2012.06
45. 实验数据分析(上册)	朱永生 著	2012.06
46. 实验数据分析(下册)	朱永生 著	2012.06
47. 有机固体物理	解士杰,等 著	2012.09
48. 磁性物理	金汉民 著	2013.01
49. 自旋电子学	翟宏如,等 编著	2013.01
50. 同步辐射光源及其应用(上册)	麦振洪,等 著	2013.03
51. 同步辐射光源及其应用(下册)	麦振洪,等 著	2013.03
52. 高等量子力学	汪克林 著	2013.03
53. 量子多体理论与运动模式动力学	王顺金 著	2013.03
54. 薄膜生长(第二版)	吴自勤,等 著	2013.03
55. 物理学中的数学物理方法	王怀玉 著	2013.03
56. 物理学前沿——问题与基础	王顺金 著	2013.06
57. 弯曲时空量子场论与量子宇宙学	刘 辽,黄超光 著	2013.10
58. 经典电动力学	张锡珍,张焕乔 著	2013.10

59.	内应力衍射分析	姜传海,杨传铮 编著	2013.11
60.	宇宙学基本原理	龚云贵 著	2013.11
61.	B 介子物理学	肖振军 著	2013.11
62.	量子场论与重整化导论	石康杰,等 编著	2014.06
63.	粒子物理导论	杜东生,杨茂志 著	2015.01
64.	固体量子场论	史俊杰,等 著	2015.03
65.	物理学中的群论(第三版)——有限群篇	马中骐 著	2015.03
66.	中子引发轻核反应的统计理论(第二版)	张竞上 著	2015.03
67.	自旋玻璃与消息传递	周海军 著	2015.06
68.	粒子物理学导论	肖振军,吕才典 著	2015.07
69.	量子系统的辛算法	丁培柱 编著	2015.07
70.	**原子分子光电离物理及实验**	**汪正民 著**	**2015.10**

岁 月 留 痕



作者与 Herbert C. Brown 教授①(2000 年 7 月)

① Herbert C. Brown,普渡大学化学系教授,美国科学院院士,1969 年美国国家科学奖章及 1979 年诺贝尔化学奖获得者.

PURDUE UNIVERSITY



HERBERT C. BROWN

To Zheng-Min Wang —

With all best wishes for your exciting discoveries —

Herbert C. Brown

July 6, 2000

H. C. BROWN AND R. B. WETHERILL LABORATORIES OF CHEMISTRY
1393 BROWN BUILDING • WEST LAFAYETTE, IN 47907-1393 USA
PHONE: (765) 494-5316 • FAX: (765) 494-0239 • E-MAIL: hcbrown@chem.purdue.edu

Herbert C. Brown 教授给作者的题词



作者与 Albert W. Overhauser 教授①(1999 年 6 月)



作者(左一)访问李家明教授(中)②(2002 年 5 月)

---

① Albert W. Overhauser,普渡大学物理系教授,美国科学院院士,1994 年美国国家科学奖章获得者.

② 李家明教授,清华大学原子分子测控科学与技术研究中心主任,中国科学院院士,第三世界科学院院士.



中国科学院安徽光学精密机械研究所出席第一届全国化学动力学会议
（安徽屯溪，1986 年 5 月）代表在黄山留影（作者：右二）



20 世纪 60 年代中国科学技术大学技术物理系半导体教研组
教师合影（作者：后排右二）

科学数理分社
责任编辑：刘凤娟
电话：(010) 64033515
Email：liufengjuan@mail.sciencep.com

销售分类建议：物理

www.sciencep.com



定　价：139.00 元